

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК 541.64:536.7:547.458.82

ГРНТИ 31.25.00

Инв. № 01201001763

ПРИНЯТО:	УТВЕРЖДЕНО:
Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»	Государственный заказчик Министерство образования и науки Российской Федерации
От имени Приемочной комиссии _____/ Иванов А.О./ М.П.	От имени Государственного заказчика _____/_____/

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении Государственного контракта
№ П285 от 29 апреля 2010 г. и Дополнения № 1 от 03 марта 2011 г.

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.2 Проведение научных исследований целевыми аспирантами.
Проект: Механизм самосборки нано- и супрамолекулярных частиц, реологические свойства и фазовые переходы анизотропных сред в магнитном поле
Руководитель организации: _____/Иванов А.О. (подпись) М.П.
Руководитель проекта: _____/Галяс А.Г. (подпись)

Екатеринбург
2011 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ
по Государственному контракту П285 от 29 апреля 2010 на выполнение поисковых
научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Руководитель темы:

без ученой степени, без ученого звания	_____	Галяс А. Г.
	подпись, дата	

Исполнители темы:

без ученой степени, без ученого звания	_____	Шепетун А. В.
	подпись, дата	

без ученой степени, без ученого звания	_____	Филиппова И. В.
	подпись, дата	

без ученой степени, без ученого звания	_____	Ханафеева С. Р.
	подпись, дата	

без ученой степени, без ученого звания	_____	Горобец А. Ю.
	подпись, дата	

без ученой степени, без ученого звания	_____	Симанов В. Ю.
	подпись, дата	

без ученой степени, без ученого звания	_____	Виноградова Е. Д.
	подпись, дата	

без ученой степени, без ученого звания	_____	Мирзаев В. Ю.
	подпись, дата	

Реферат

Жидкокристаллические наносистемы_1, магнитные жидкости_2, эфиры целлюлозы_3, магнитное и механическое поля_4, фазовые диаграммы_5, структура_6, реология_7, самоорганизация_8.

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 1 и 2 этапу Государственного контракта № П285 "Механизм самосборки нано- и супрамолекулярных частиц, реологические свойства и фазовые переходы анизотропных сред в магнитном поле " (шифр "НК-494П") от 29 апреля 2010 г. по направлению "Нанотехнологии и наноматериалы" в рамках мероприятия 1.3.2 "Проведение научных исследований целевыми аспирантами" направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий." федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Цель работы – изучение механизма самосборки нано- и супрамолекулярных частиц, реологических свойств и фазовых переходов анизотропных сред в магнитном поле.

Поиск и анализ литературы по направлению исследования проблемы за период 1990 – 2008 гг. Систематизация сведений об исследуемой проблеме и написание аналитического обзора, включающего:- фазовые переходы и свойства полимерсодержащих наносистем с аморфными, кристаллическими и жидкокристаллическими фазовыми переходами в статических условиях;- самоорганизацию полимерсодержащих наносистем в статических условиях и механическом и магнитном полях;- фазовые переходы и свойства полимерсодержащих наносистем с аморфными, кристаллическими и жидкокристаллическими фазовыми переходами в механическом и магнитном полях,-свойства и динамическое поведение магнитных жидкостей. Составление плана проведения экспериментальных исследований нано- и супрамолекулярных жидкокристаллических систем. Описание планируемых научных результатов и сроки, предусмотренные проектом. Методы построения фазовых диаграмм: метод точек помутнения, поляризационная микроскопия, применение поляризационной фотоэлектрической установки.

Использование имеющихся в УрФУ баз данных российских и зарубежных научных журналов по тематике проекта. Использование экспериментальных и теоретических данных, полученных на кафедре высокомолекулярных соединений за последние 20 лет.

Использованное оборудование:

Микроскоп Olympus BX51;

Поляризационная фотоэлектрическая установка

Электромагнит ФП-1

Спектрофотометры КФК-3 и Helios α ;

Дифрактометр Bruker D8 Advance;

Электромагнит EMX PLUS;

Универсальный анализатор дисперсий наночастиц Brookhaven 90 Plus/BI-MAS;

Реометр Rheotest RN 4.1;

Магнитные установки на постоянных магнитах

1. Написан аналитический обзор включающий разделы:
 - фазовые переходы и свойства полимерсодержащих наносистем с аморфными, кристаллическими и жидкокристаллическими фазовыми переходами в статических условиях;
 - самоорганизация полимерсодержащих наносистем в статических условиях, в механическом и магнитном полях;
 - фазовые переходы и свойства полимерсодержащих наносистем с аморфными, кристаллическими и жидкокристаллическими фазовыми переходами в механическом и магнитном полях
 - свойства и динамическое поведение магнитных жидкостей.
2. Обоснован и выбран оптимальный вариант направления исследований, обеспечивающий гарантированное выполнение цели проекта в установленные сроки: проработана методология выбора объектов исследования, подготовлены и апробированы методики проведения экспериментов, продумана оптимальная последовательность проведения экспериментальных и теоретических исследований.
3. Составлен план проведения экспериментальных и теоретических исследований включающий разделы: экспериментальные исследования фазовых переходов и самоорганизация нано- и супрамолекулярных жидкокристаллических систем; теоретический анализ фазовых переходов жидкокристаллических наносистем в магнитном и механическом полях; теоретический анализ самосборки макромолекул жидкокристаллических нано- и супрамолекулярных систем; экспериментальное исследование магнитных жидкостей; описание ожидаемых научных результатов в сроки, предусмотренные проектом.
4. Разработаны методики получения нано- и супрамолекулярных жидкокристаллических систем. Построены фазовые диаграммы систем эфиры целлюлозы – растворители, проведён анализ влияния молекулярной массы и химического строения полимеров, полярности растворителей на фазовые ЖК-переходы. Построены фазовые диаграммы растворов ЖК полимеров, изучена их структура в магнитном поле.

Проведён анализ влияния напряженности магнитного поля на фазовые ЖК переходы и структуру растворов.

5. Изучена структура систем эфиры целлюлозы – растворители методом спектра мутности в магнитном поле и в его отсутствие. Проанализировано влияния концентрации полимера и магнитного поля на размеры структурных образований в растворах.
6. Изучена структура системы цианэтилцеллюлоза – диметилацетамид методом рентгеноструктурного анализа. Разработана методика оценки количества макромолекул, входящих в надмолекулярные образования.
7. Исследованны реологические свойства и структура магниточувствительных систем на основе водных и водно-глицериновых суспензий нанопорошков оксида железа. Проведён анализ влияния концентрации и напряженности магнитного поля на вязкость этих систем.
8. Исследованны реологические свойства и структура систем эфиры целлюлозы – растворители. Проанализировано влияние различного направления силовых линий магнитного поля относительно направления течения на вязкость этих систем.

СОДЕРЖАНИЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ОТЧЁТА

Введение.....	7
1. Аналитический обзор.....	9
2 Выбор и обоснование оптимального варианта направления исследований.....	83
3. План проведения экспериментальных исследований.....	85
4. Экспериментальные исследования I этапа.....	86
5. Экспериментальные исследования II этапа.....	119
6. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований.....	168
7. Список публикаций.....	170

Введение

В приоритетном направлении науки и техники "Индустрия наносистем и материалов", а также в критической технологии "Нанотехнологии и наноматериалы" важное место уделяется исследованию наноразмерных молекулярных и супрамолекулярных систем. Это междисциплинарное направление включает разработку и исследование свойств «наноразмерных» (размером десятки или сотни ангстрем) архитектур, включая наноразмерные молекулярные и супрамолекулярные системы, состоящие из нескольких молекул, связанных в единую систему относительно слабыми межмолекулярными взаимодействиями. Важной конкретной задачей, решаемой в данной области, является исследование процесса самосборки супрамолекулярных систем. К таким системам относятся растворы жесткоцепных полимеров, молекулы которых диаметром в несколько ангстрем и длиной в несколько сотен ангстрем способны к самоорганизации, приводящей к возникновению жидкокристаллических фаз. Теоретический анализ таких систем был сделан еще в 50-ые годы прошлого века лауреатом Нобелевской премии, профессором П. Флори, который предложил вид фазовой диаграммы таких систем. К настоящему времени фазовые диаграммы некоторых ЖК - систем построены. Однако сведения о механизме сборки наноразмерных макромолекул, приводящей к возникновению ЖК - фазы, отсутствуют. Практически отсутствуют данные и о влиянии внешних полей (магнитного и механического) на фазовые диаграммы систем.

Особый интерес представляют также наноструктурные магнитные жидкости (феррожидкости), сочетающие в себе высокую текучесть и способность к намагничиванию. Феррожидкости представляют собой коллоидные суспензии ферромагнитных частиц в немагнитной жидкости. Типичный диаметр ферромагнитной частицы варьируется в интервале 6 – 20 нм. Таким образом, размер этих частиц меньше, чем размер магнитного домена, поэтому каждая такая частичка однодоменна, ее магнитный момент с хорошей степенью точности может считаться постоянным. Интерес к этим системам вызван как растущей областью их применения в современных промышленных и биомедицинских технологиях, так и широким кругом проблем науки об этих системах. К таким проблемам относятся, например, вопросы о влиянии магнитодипольного взаимодействия частиц и внешнего магнитного поля на структуру, фазовые переходы и реологические свойства феррожидкостей. Так, проблема существенного (на порядки) увеличения вязкости под действием магнитного поля, представляет значительный интерес. Понимание внутренней физической природы этого и других транспортных явлений в феррожидкостях требует изучения влияния магнитного

поля и деформирующего течения на динамику этих систем. Их использование для медицинских целей имеет ряд ограничений, связанных с недостаточной биосовместимостью и стабильностью.

В этой связи перспективным является использование полимеров для создания стабильных, биосовместимых магнитоуправляемых систем, что позволит не только расширить применение магнитных жидкостей, но и получить новые материалы с особыми свойствами. Это связано с тем, что для полимерных объектов различают различные уровни структурной организации, и на каждом из этих уровней возможно проявление различных наномасштабных факторов. Так, индивидуальные полимерные молекулы могут быть рассмотрены как органические наночастицы, различной пространственной структуры. Например, мицеллы, глобулы и дендримеры. С другой стороны, полимерный материал характеризуется определенной структурой упаковки полимерных молекул. И в этой связи, для исследователя открывается целая палитра различных полимерных наноструктур. Наноструктурными образованиями в полимерных объектах являются: нанокристаллы, наноразмерные сегменты блок-сополимеров, супрамолекулярные структуры типа «объект - включение», наноразмерные устойчивые флуктуации плотности и т. п.

Цель проекта – изучение самоорганизации, фазовых переходов и свойств анизотропных нано-, супрамолекулярных и микрогетерогенных сред в магнитном и механическом полях.

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

«Фазовые переходы и самоорганизация анизотропных нано- и супрамолекулярных сред в магнитном поле и в его отсутствие»

СОДЕРЖАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБЗОРА

Глава 1. Общие вопросы фазового равновесия растворов полимеров

Глава 2. Самоорганизация наноразмерных молекул в растворах полимеров

2.1. Методы обнаружения супрамолекулярных частиц

2.2. Структура супрамолекулярных частиц

2.3. Степень самоорганизации молекул и факторы, ее определяющие

2.4. Изменение размеров, конформации макромолекул и степени их ассоциации при приближении к фазовому разделению системы

2.5. Самоорганизация молекул в растворах кристаллизующихся полимеров

Глава 3. Жидкокристаллическое состояние вещества

3.1. Жидкокристаллическое состояние низкомолекулярных веществ

3.2. Жидкокристаллическое состояние полимеров

Глава 4. Поведение жидкокристаллических систем в магнитном и механическом полях

4.1. Влияние магнитного поля на свойства ЖК - систем

4.2. Влияние механического поля на свойства ЖК - систем

Глава 5. Феррожидкости. Структура и реология.

5.1. Магнитовязкий эффект в идеальных феррожидкостях

5.2. Модель идеальной феррожидкости

5.3.. Ограниченность моделей идеальных феррожидкостей

5.4. Проблемы в науке о феррожидкостях

5.5. Модель цепочек

5.6. Структурные превращения

5.7. Псевдокристаллическое упорядочение.

Список литературы

Сокращения и условные обозначения

Глава 1

Общие вопросы фазового равновесия растворов полимеров

Развитие теории фазовых равновесий было обусловлено классическими работами Гиббса, Эндрюса и Ван-дер-Ваальса [1]. Большой вклад в эти представления, в особенности для бинарных систем жидкость – жидкость, внесен работами Алексеева [2] и Коновалова [3]. К настоящему времени выполнено огромное число работ по фазовому разделению низкомолекулярных жидких смесей. Так, в монографии Фрэнсиса [4] приведены данные для девятисот систем с жидкостным (аморфным) и кристаллическим разделением фаз. Эти два типа фазового разделения отличаются не только природой образующихся фаз (в первом случае обе фазы жидкие, во втором – одна из них кристаллическая), но и принципиально различными фазовыми диаграммами.

При жидкостном расслаивании пограничная кривая, отделяющая однофазную область от двухфазной, имеет вид параболы, ветви которой при понижении температуры никогда не пересекают осей ординат, а идут параллельно им (рис. 1.1 а). Любая пересекающая эту кривую горизонтальная линия соединяет точки, отвечающие составам сосуществующих фаз. Эти линии называются нодами, а сама кривая – бинодалью. При повышении температуры составы фаз сближаются, ноды укорачиваются и вырождаются в точку, называемую верхней критической температурой растворения (ВКТР). Часто эту температуру называют критической температурой смешения (КТС). Это менее точное определение, так как не всякое смешение приводит к растворению. Бинодаль может иметь вид и выпуклой книзу кривой (рис. 1.1 б). В этом случае расслаивание однофазной системы происходит при нагревании, т.е. наблюдается нижняя критическая температура растворения (НКТР). Известны системы, имеющие обе КТР (рис. 1.1 в, г).

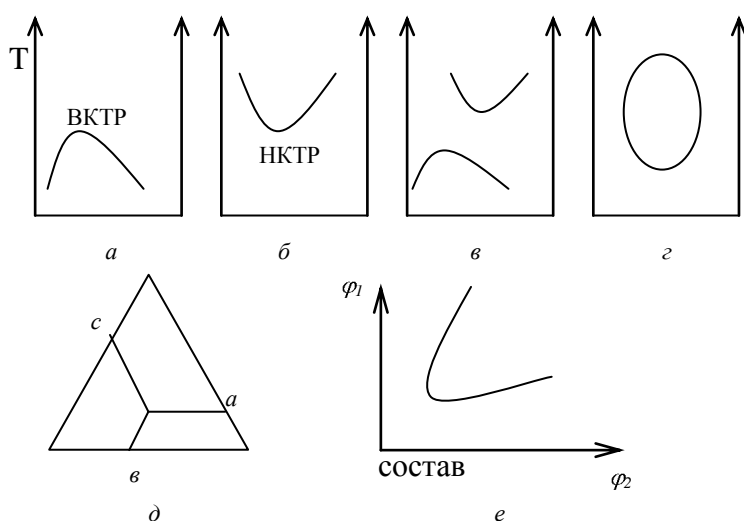


Рис. 1.1. Диаграммы состояния системы с аморфным (жидкостным) расслаиванием
(пояснения в тексте)

Диаграмму состояния трехкомпонентной системы при постоянной температуре изображают с помощью равностороннего треугольника, вершины которого соответствуют 100%-му содержанию компонентов A , B и C (рис. 1 д) [5]. Точки, лежащие на сторонах треугольника, отвечают составам двойных смесей $A - B$, $B - C$, $A - C$. Состав системы обозначается точкой O . При этом отрезки Oa , Ob и Oc , параллельные сторонам треугольника, соответствуют долям компонентов A , B , C при расслаивании. Совокупность таких точек при температурах фазового разделения (T_{ϕ}) является бинодалью.

Другой способ выражения фазового равновесия трехкомпонентных систем заключается в построении зависимости концентрации компонента 1 (φ_1) от концентрации компонента 2 (φ_2) в сосуществующих фазах. В критической точке концентрации компонентов совпадают (рис. 1 е).

Критическая точка систем жидкость - жидкость характеризуется следующими термодинамическими соотношениями:

$$[\partial \mu_i / \partial x_i]_{P,T} = [\partial^2 \mu_i / \partial x_i^2]_{P,T} = 0, \quad (1.1)$$

$$[\partial^3 \mu_i / \partial x_i^3]_{P,T} > 0, \quad (1.2)$$

т.е. первые и вторые производные химического потенциала (μ_i) каждого компонента по составу (x_i) равны нулю, а третья производная – положительна. Это означает, что кривая зависимости $\mu_i - x_i$ в критической точке претерпевает изгиб.

Уравнением бинодали является равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах:

$$\mu_i(I) = \mu_i(II) \quad (1.3)$$

Внутри бинодали находится спинодаль – геометрическое место точек, отвечающих условию равенства нулю второй производной энергии смешения Гиббса по составу. Уравнением спинодали является соотношение:

$$[\partial^2 \Delta G / \partial x_i^2]_{P,T} = 0, [\partial^2 \Delta G / \partial \omega_i^2]_{P,T} = 0, \quad (1.4)$$

где x_i – мольная (ω_i – массовая) доля i -го компонента, ΔG – энергия Гиббса образования раствора.

Спинодаль имеет одну общую точку с бинодалью – критическую точку. Бинодаль отделяет область устойчивых растворов от метастабильной области. Спинодаль является границей абсолютной неустойчивости системы, и единственным выходом ее в устойчивую область является КТР.

Наличие метастабильной и нестабильной областей предопределяет возможность двух механизмов распада однофазной системы: нуклеофильного, или зародышевого (между бинодалью и спинодалью) и спинодального (внутри спинодали) [7].

При нуклеации распад метастабильной системы происходит в результате образования флуктуаций концентраций, состав которых близок к составам сосуществующих в равновесии фаз, а размер превышает критический. Критический размер зародышей уменьшается с увеличением степени углубления в метастабильную область. На последующих стадиях зародыши растут за счет диффузии компонентов из матричного неравновесного раствора. Зародыши с размерами меньше критического значения рассасываются. На любой стадии распада система двухфазна с четкой поверхностью раздела.

При спинодальном распаде возникновение новых фаз протекает за счет любых флуктуаций, не обязательно достигающих критического размера. В этом случае растет не линейный размер флуктуаций, а их амплитуда, т.е. величина отклонения концентрации от исходного значения. Распад заканчивается, как и в случае нуклеации, образованием двух равновесных фаз. Однако при быстром охлаждении системы можно сохранить неравновесную гетерогенную структуру, непрерывную по всему объему системы.

В растворах аморфных веществ расслаивание наблюдается при отрицательных значениях вторых вириальных коэффициентов ($A_2 < 0$), т.е. распад системы обусловлен плохим взаимодействием полимера с растворителем.

На рис. 1.2 – 1.5 приведены экспериментальные пограничные кривые¹ некоторых систем полимер – растворитель с аморфным (жидкостным) разделением фаз [8]. Для растворов полимеров бинодали всегда резко асимметричны и критические концентрации малы, что обусловлено большим различием в размерах молекул смешиваемых компонентов.

¹ Пограничной кривой называется кривая, отделяющая гомогенную фазу от гетерогенной.

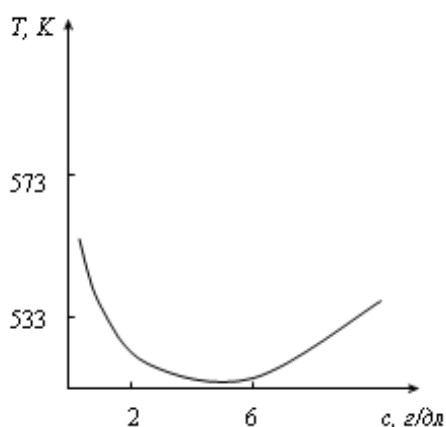


Рис. 1.2. Диаграмма состояния системы ПММА ($M=1 \times 10^5$) - бутанол

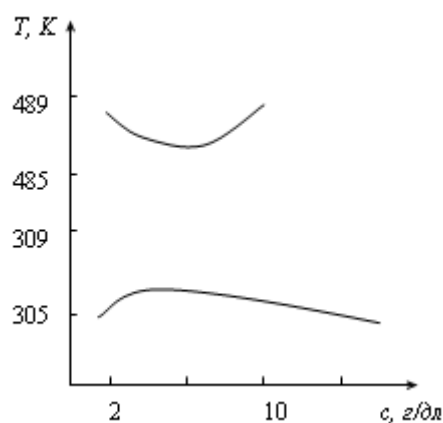


Рис. 1.3. Диаграмма состояния системы полистирол ($M=3,3 \cdot 10^6$) – бензол

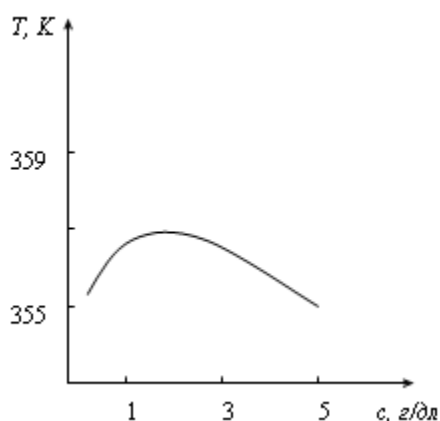


Рис. 1.4. Диаграмма состояния системы полистирол ($M_w=3,3 \cdot 10^6$) – циклогексан

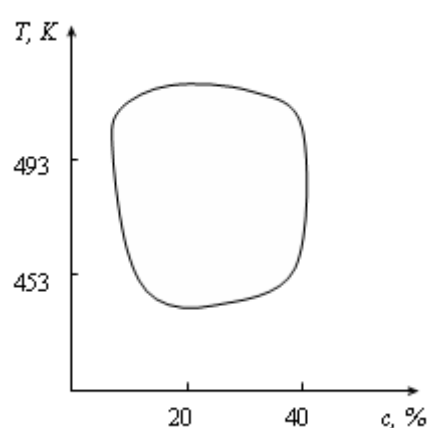


Рис. 1.5. Диаграмма состояния системы полиэтиленоксид ($M=5000$) – вода

Пограничная кривая является бинодалью только для строго бинарных систем. Растворы же нефракционированных полимеров являются многокомпонентными системами. С увеличением полимолекулярности полимера критическая концентрация возрастает и на правой ветви пограничной кривой появляется точка перегиба, которая отвечает истинной критической концентрации квазибинарной системы. Следовательно, в этом случае максимальная температура пограничной кривой (для систем с ВКТР) отражает поведение наиболее высокомолекулярной фракции и является температурным порогом осаждения. Критическая точка, характеризующая поведение системы в целом, отвечает более низкой температуре и более высокой концентрации. С увеличением M полимера ВКТР возрастает и НКТР снижается вследствие ухудшения взаимной растворимости компонентов. Зависимость КТР от M определяется уравнением [8]:

$$\frac{1}{KTP} = \frac{1}{\theta} + \frac{K}{M^{1/2}}, \quad (1.5)$$

где θ - температура – критическая температура системы полимер бесконечно большой массы - растворитель, K - постоянная величина для данной системы полимер - растворитель.

При θ - температуре (в θ - условиях) второй вириальный коэффициент $A_2=0$, термодинамический параметр парного взаимодействия - параметр Флори – Хаггинса $\chi=1/2$, изменение химического потенциала растворителя при образовании раствора $\Delta\mu_1=0$.

При кристаллическом разделении пограничная кривая имеет вид, приведенный на рис. 1.6. Это совокупность точек, отвечающих температурам и концентрациям, при которых из растворов выделяются кристаллы одного из компонентов. Такие кривые, называемые кривыми ликвидуса, принципиально отличаются от бинодалей двумя признаками:

- а) кривые ликвидуса пересекают оси ординат в точках, отвечающих температурам плавления чистых компонентов;
- б) горизонтальные линии (ноды) соединяют точки, отвечающие сосуществующим фазам (кристаллической фазе и сосуществующего с ней насыщенного раствора), однако в данном случае при повышении температуры изменяется состав только одной фазы.

В растворах кристаллизующихся веществ фазовое разделение реализуется при $A_2 \geq 0$. При приближении к кривой ликвидуса величина A_2 уменьшается вследствие ухудшения сродства между компонентами, но остается положительной величиной вплоть до распада системы.

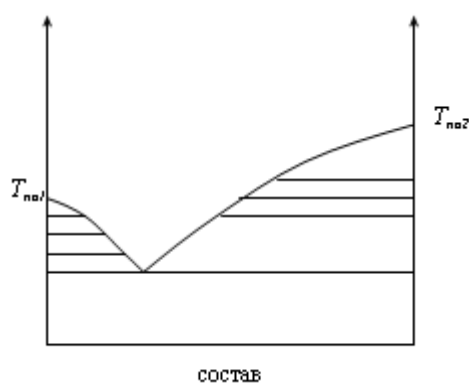


Рис. 1.6. Диаграмма состояния системы металл I – металл II

На рис. 1.7 – 1.9 приведены экспериментальные пограничные кривые некоторых систем полимер – растворитель с кристаллическим разделением фаз.

Для растворов кристаллизующихся полимеров определяют обычно только правую ветвь кривой ликвидуса (рис. 1.7), однако при исследовании кристаллизации полимера относительно небольшой молекулярной массы ($M \sim 10^3 - 10^4$) из его растворов в растворителе, обладающем высокой температурой плавления, получают обе ветви пограничной кривой.

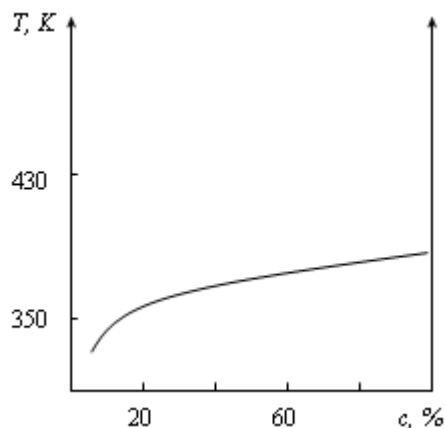


Рис. 1.7. Диаграмма состояния системы
ПЭ ($M_n=2,3 \cdot 10^5$) – п-ксилол

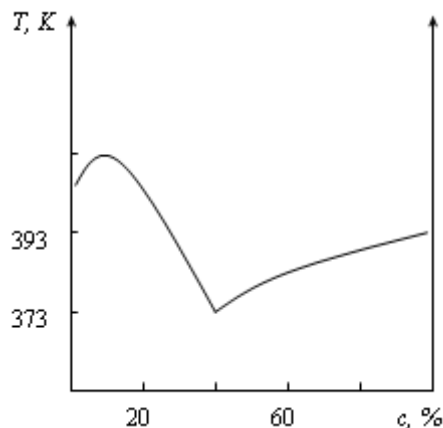


Рис.1.8. Диаграмма состояния системы
ПЭ – амилацетат

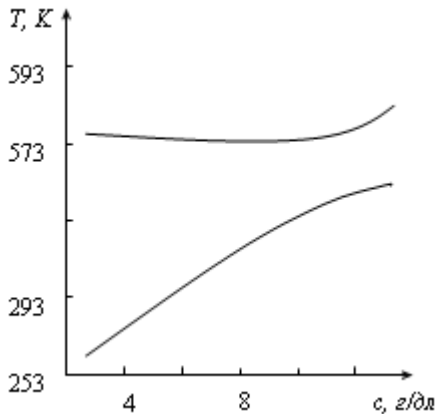


Рис. 1.9. Диаграмма состояния системы изотактический ПС ($M_w=4,0 \cdot 10^5$) – толуол.

Методом точек помутнения непосредственно нельзя определить кривую ликвидуса полимерной системы, характеризующую кристаллическое разделение фаз. Определенные даже при малых скоростях охлаждения (~ 1 К/ч) пограничные кривые являются неравновесными, т.е. кривыми подликвидуса. Растворы при температурах выше определенных таким образом T_{ϕ} , (вблизи их) со временем мутнеют и превращаются в гель. Более равновесную кривую, отвечающую бесконечно малой скорости охлаждения, можно получить расчетным путем.

Поскольку кристаллизация из раствора является процессом, обратным растворению кристаллического полимера ($T_{кр}^0 = T_p$), то можно воспользоваться соотношением: $\tau = K\Delta T^n$. Отсюда

$$\Delta T = T_p - T_{кр} = T_{кр}^0 - T_{кр} = K/\tau^{1/n} = a\tau^{-1/n}, \quad a = K^{1/n} \quad (1.6)$$

где τ – индукционный период образования зародышей, ΔT – разность между равновесной температурой растворения T_p , равной $T_{кр}^0$ и $T_{кр}$ при данной скорости охлаждения раствора v , K и n – постоянные величины. Предположив, что индукционный период кристаллизации обратно пропорционален скорости достижения температуры кристаллизации ($\tau \sim v^{-n}$), получаем: $\Delta T = av^m$ ($m=1/n$). Следовательно, $T_{кр}^0 = T_{кр} + av^m$, где a , m – постоянные для данной системы параметры. Для определения $T_{кр}$ составляют три таких уравнения для разных v (например, 100, 10, 1 К/ч), из которых определяют a и m и рассчитывают $T_{кр}^0$. Концентрационная зависимость рассчитанных $T_{кр}^0$ будет более равновесной кривой, приближающейся к кривой ликвидуса.

Системы жидкокристаллический полимер – растворитель.

Чисто качественное рассмотрение растворов жёсткоцепных полимеров, молекулы которых представляют собой негибкие стержни, приводит к выводу, что только в относительно разбавленных растворах возможно независимое положение (свободная ориентация) каждой молекулы. По мере увеличения числа макромолекул в заданном объёме раствора вероятность произвольной ориентации жёстких стержней становится всё меньше, и при достижении некоторой критической концентрации полимера дальнейшее увеличение числа макромолекул в этом объёме окажется невозможным без взаимного упорядочения части их. Поэтому должно последовать образование двух сосуществующих фаз, в одной из которых макромолекулы упорядочены, а в другой сохраняют произвольную взаимную ориентацию. При ещё большем возрастании концентрации полимера доля упорядоченной фазы будет расти, и, в конце концов, система вновь станет однофазной, причём все макромолекулы будут взаимно упорядочены.

Критическую концентрацию, начиная с которой в системе начинается упорядочение можно оценить с помощью уравнения Флори:

$$\varphi_2^* = (1-2/x)8/x \quad (1.7)$$

где φ_2^* – критическая объёмная доля полимера; x – степень асимметрии молекулы (отношение длины молекулы к её поперечному сечению).

На основе теории Флори [9] была построена фазовая диаграмма раствора жесткоцепного полимера.

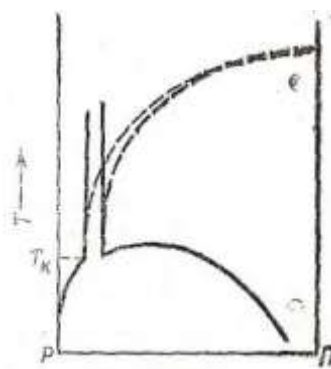


Рис. 1.10. Диаграмма состояния системы жесткоцепный полимер – растворитель по теории Флори (пунктирная кривая – отклонение от теории, обусловленное влиянием температуры на состав фаз). Пояснения в тексте.

При малых концентрациях полимера (П) образуются изотропные растворы. С увеличением концентрации П (при дальнейшем переходе от растворителя Р к П) образуется анизотропная жидкокристаллическая фаза, сосуществующая с изотропной. В данном случае говорят о коридоре, в котором эти фазы сосуществуют. В области высоких концентраций полимера ЖК - фаза занимает уже весь объем раствора. Ниже приведены экспериментальные фазовые диаграммы нескольких систем жесткоцепный полимер – растворитель.

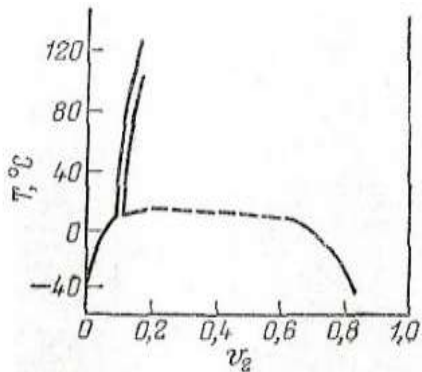


Рис. 1.11. Фазовая диаграмма системы ПБГ – ДМФА

Фазовая диаграмма системы ПБГ – ДМФА [10], достаточно хорошо соответствует теоретической диаграмме Флори. На экспериментальной диаграмме пунктиром обозначена область, определённая недостаточно точно. Согласно расчётам Флори, эта область относится к району сосуществования двух фаз (изотропной и анизотропной) и достаточно узка по протяжённости. Однако независимо от неопределённости этого участка фазовой диаграммы можно считать, что эксперименты полностью подтверждают теоретические предсказания Флори.

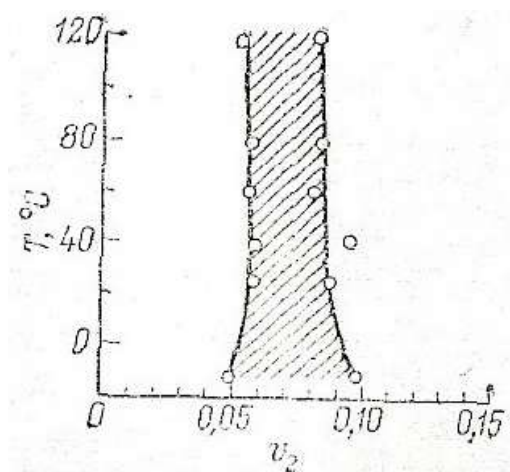


Рис. 1.12. Фазовая диаграмма системы ПБА – ДМАА (+3% масс. LiCl)

На рис. 1.12 приведена полученная С.П. Папковым, М.М. Иовлевой и др.[11] фазовая диаграмма системы поли-пара-бензамид – диметилацетамид с добавкой хлористого лития

Для изучения фазовых жидкокристаллических переходов в растворах можно использовать фотоэлектрическую поляризационную установку [12], приведенную на рис. 1.13.

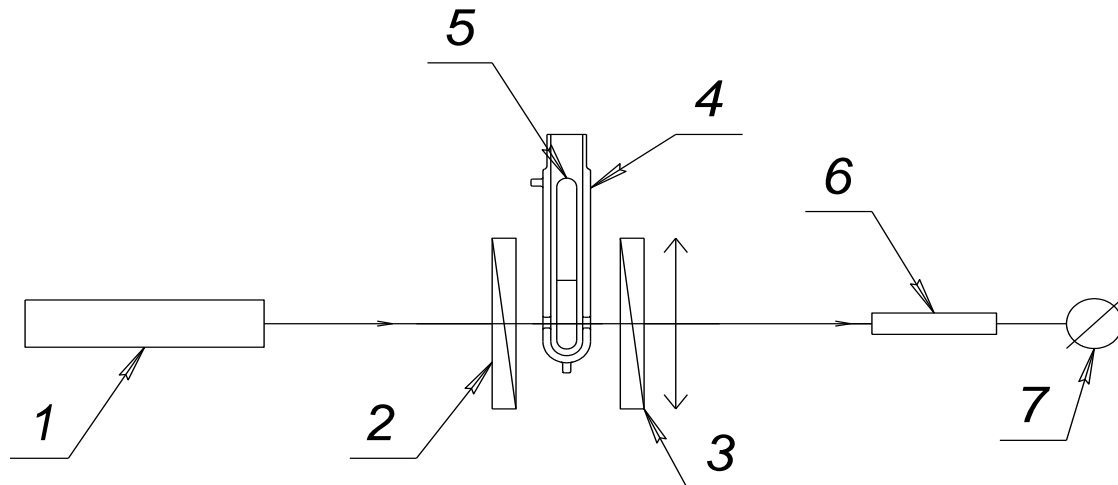


Рис. 1.13. Схема поляризационно – фотоэлектрической установки: 1 – гелий – неоновый лазер ЛГН-105, 2 – поляризатор, 3 – анализатор, 4 – термостатирующая рубашка, 5 – запаянная ампула с раствором, 6 – фотодиод ФД-26 К, 7 – микроамперметр М-2000.

В зазор между скрещенными поляроидами (поляризатором и анализатором) помещают запаянную ампулу с прозрачным раствором полимера, температуру которой понижают с помощью термостатирующей рубашки. Через поляроиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора ~ 5 мм) пропускали луч света от гелий-

неонового лазера ЛГН-105. Когда раствор был прозрачен (изотропен), интенсивность прошедшего света равна нулю. При помутнении системы, вызванном изменением температуры или повышением концентрации раствора, наблюдается увеличение интенсивности светопропускания, фиксируемого с помощью фотоспротивления. Это свидетельствует об анизотропном характере образующейся фазы, т.е. о фазовом ЖК – переходе.

Растворы полимеров подчиняются правилу фаз Гиббса [13], которое устанавливает взаимосвязь между числом фаз r , числом компонентов n и числом ее степеней свободы f

$$f=n-r+2 \quad (1.8)$$

Под степенями свободы понимают независимые термодинамические переменные (давление, температуру, концентрацию), которые можно изменять произвольно, не вызывая исчезновения существующих или появления новых фаз в системе. В конденсированных системах, в которых компоненты находятся в жидком или твердом состоянии, изменение давления незначительно сказывается на ее свойствах. Поэтому давление можно считать постоянным, и правило фаз принимает вид

$$f=n-r+1 \quad (1.9)$$

Таким образом, согласно правилу фаз, которое иногда называют «библией фазовых равновесий», двухкомпонентная однофазная система имеет две степени свободы, т.е. ее состояние должно описываться только температурой и концентрацией одного из компонентов. В критической точке, являющейся предельным случаем сосуществования трех фаз, число степеней свободы равно нулю. Следовательно, любое изменение температуры или состава приводит к изменению числа фаз.

Переходы вещества из одного фазового состояния в другое называются *фазовыми переходами* или *фазовыми превращениями*. Если при этом число фаз увеличивается, то говорят о фазовом разделении системы. В момент перехода в равновесии существуют обе фазы и мольные энергии Гиббса в обеих фазах равны $G(I)=G(II)$. Поэтому при фазовом переходе энергия Гиббса изменяется непрерывно, в то время как другие термодинамические параметры могут изменяться непрерывно или скачкообразно. Различают фазовые переходы первого и второго рода.

Фазовые переходы первого рода характеризуются скачкообразным изменением первых производных энергии Гиббса по температуре и давлению, т.е. $[\partial G/\partial T]_P=-S$ и $[\partial G/\partial P]_T=V$. Следовательно, энтропия и объем вещества при фазовом переходе первого рода изменяется скачком от значений $S(I)$ и $V(I)$ одной фазы до значения $S(II)$ и $V(II)$ другой фазы. Поскольку $\Delta G=0$, то для фазового перехода справедливо равенство $T\Delta S=\Delta H$.

Отсюда следует, что энтальпия при фазовых переходах первого рода изменяется скачкообразно от $H(I)$ до $H(II)$, т.е. должна существовать теплота перехода ΔH . Так как $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$, то, очевидно, скачком изменяется и внутренняя энергия. Таким образом, фазовыми переходами первого рода называются переходы, сопровождающиеся скачкообразным изменением внутренней энергии, объема и энтропии и обладающие теплотой перехода. К фазовым переходам относятся процессы кристаллизации, плавления, испарения, конденсации.

Фазовыми переходами второго рода называются переходы, для которых не только энергия Гиббса, но и внутренняя энергия, энтальпия, объем и энтропия изменяются непрерывно. Следовательно, отсутствует теплота перехода и первые производные энергии Гиббса по давлению и температуре не испытывают скачков, но вторые производные изменяются скачкообразно:

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right]_T = \left[\frac{\partial V}{\partial P} \right]_T, \quad \left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right]_P = -\frac{C_P}{T}, \quad \left[\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right] = \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_P \quad (1.10)$$

При этом $\beta = [\partial V / \partial P] / V_0$ – коэффициент изотермической сжимаемости, $\alpha = [\partial V / \partial T] / V_0$ – коэффициент термического расширения. Следовательно, фазовые переходы второго рода сопровождаются скачкообразным изменением теплоемкости, коэффициентов сжимаемости и термического расширения. Примерами таких переходов являются: переход жидкого гелия I в жидкий гелий II, переход железа в точке Кюри в парамагнитное состояние.

Таким образом, фазовое состояние конденсированных систем в состоянии покоя описывается температурой и концентрацией компонентов. Однако этих параметров недостаточно для описания фазовых переходов систем во внешних полях: механическом, магнитном, электрическом. Как будет ясно из последующих глав, внешнее поле существенно влияет на структуру и фазовые переходы в полимерных системах.

Глава 2

Самоорганизация наноразмерных молекул в растворах полимеров

Самоорганизация молекул приводит к изменению структуры систем. Термин структура означает расположение в пространстве более простых элементов, составляющих тело, и связи между ними. Под структурой молекулы понимают расположение входящих в нее атомов и химические связи между ними. Расположение молекул в веществе дает нам представление о его надмолекулярной структуре. Наиболее упорядоченной организованной надмолекулярной структурой обладают молекулярные кристаллы. Кристаллические тела характеризуются наличием дальнего порядка, т.е. порядка, распространяющегося на расстояния, значительно превышающие размеры упорядочивающихся элементов.

Для жидкостей характерен ближний порядок в расположении молекул, т.е. порядок на расстояниях, соизмеримых с размерами упорядочивающихся элементов. Наличие такой локальной упорядоченности было доказано рентгенографически для очень многих жидкостей и их растворов.

Упорядоченными являются, например, спирты, которые имеют цепочечные ассоциаты, образующиеся благодаря возникновению водородных связей между атомами кислорода и водорода соседних молекул [1]. Упорядоченность воды выражена очень сильно, что было показано в 1933 г. классическими исследованиями Бернала и Фаулера, которые пришли к выводу о тетраэдрическом расположении молекул воды. Подробнее эти представления были развиты в работах О.Я. Самойлова [2]. Современные структурные модели воды в основном базируются на представлениях Немети и Шерага [3]. В целом вода представляется высокоструктурированной жидкостью с частичным сохранением тетраэдрической льдоподобной ажурной структуры и наличием несвязанных плотно упакованных молекул воды.

Однако и в отсутствие водородных связей, при наличии только дисперсионного взаимодействия в жидкостях наблюдается также ближний порядок. Это было показано для жидких углеводородов методом рентгеноструктурного анализа Голиком с сотр [4].

При смешении жидкостей и образовании раствора изменяется структура обоих компонентов. При этом тип структуры в растворе зависит от его концентрации. Это относится, например, к спиртоводным растворам. Так, при растворении в воде небольшого количества спирта структура воды сохраняется. Молекулы спирта заполняют полости в структуре воды, вызывая лишь незначительную ее деформацию, при этом

образуются новые водородные связи между молекулами воды и спирта. В средней области концентраций наблюдается наибольшая микронеоднородность растворов. Здесь присутствуют ассоциаты из молекул одного сорта, агрегаты из разнородных молекул, одиночные молекулы воды и спирта. В области больших концентраций спирта в растворе преобладает структура чистого спирта с включенными в нее молекулами воды. Таким образом, любая жидкость и любой раствор имеют определенную структуру. Естественно предположить наличие определенной упорядоченности и в растворах полимеров, тем более что сами полимеры склонны к самоорганизации.

Однако понятие структуры для полимера или его раствора сложнее, чем для низкомолекулярных веществ. Это связано с наличием у полимера двух элементов структуры: цепей и звеньев. Поэтому, когда говорят о дальнем или ближнем порядке в полимерных системах, следует указывать о порядке каких из этих двух элементов идет речь [5].

Расположение в пространстве звеньев - это конформация макромолекул, которая может претерпевать изменения при тепловом движении. Под структурой полимера понимают взаимное расположение макромолекул (в случае раствора и молекул растворителя) и конформации цепей.

В растворах полимеров так же, как и в любых растворах возможны ассоциация и сольватация. Рассматривая самопроизвольно образующиеся растворы полимеров как термодинамически устойчивые равновесные системы, В.А. Каргин, С.П.Папков и З.А.Роговин [6] и затем авторы [7] указали на необходимость существования в них ассоциатов макромолекул, т.е. супрамолекулярных частиц, обратимо образующихся и распадающихся, и тем самым отличающихся от коллоидных частиц. Супрамолекулярные частицы в растворах - это надмолекулярные структурные образования флуктуационного типа, существующие в пределах одной фазы. Это результат гомогенных, по выражению Я.И.Френкеля [8] флуктуаций концентраций (ниже будет рассмотрен переход их в устойчивые гетерофазные флуктуации). Ассоциация в растворах была обнаружена Моравцем, Кратохвилем, Генстенбергом и др. Проблеме ассоциации в растворах полимеров посвящены работы Элиаса [9] и [10].

Наряду с ассоциацией, т.е. с преимущественным взаимодействием однородных молекул в растворах полимеров наблюдается сольватация, вызванная взаимодействием полимера с растворителем. Это явление также изучалось многими исследователями, работы которых обобщены [7]. Многочисленные исследования показали, что под влиянием полимера изменяется структура растворителя, который упорядочивается вблизи

молекул полимера [7, 11], образуя достаточно тонкие высокоориентированные сольватные слои. По мере увеличения концентрации раствора полимера супрамолекулярные частицы взаимодействуют друг с другом, образуя более сложные структуры типа флуктуационных сеток [12].

Рассмотрим подробно явление самоорганизации, экспериментальные методы обнаружения супрамолекулярных частиц в растворах, определения их размеров и структуры, представления об изменении конформаций наноразмерных макромолекул при ассоциации, степень ассоциации и факторы, ее обуславливающих, и изменение структуры раствора при приближении и температурам фазового разделения ($T_{\text{фр}}$).

2.1. Методы обнаружения супрамолекулярных частиц

Для изучения явления самоорганизации молекул можно применять различные методы, которые Элиас [9] делит на две группы:

- I. методы, чувствительные к размерам и массе частиц;
- II. методы, чувствительные к тем или иным функциональным группам, при взаимодействии которых образуются ассоциаты.

К первой группе методов относятся методы, с помощью которых определяют молекулярные массы полимеров (осмометрия, диффузия, светорассеяние, ультрацентрифугирование), а также электронная и оптическая микроскопия. Ко второй группе методов относятся все спектроскопические методы: инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия, комбинационное рассеяние, ядерный магнитный резонанс и др. Элиас справедливо отмечает, что предпочтительнее использовать первую группу методов, так как изменение в поведении функциональных групп может быть связано не только с межмолекулярной, но и внутримолекулярной ассоциацией.

Исторически первым для изучения ассоциации был метод определения молекулярных масс полимеров. Осмометрическим методом Моравец с сотр. обнаружил для ряда полимеров в некоторых растворителях значения молекулярных масс, во много раз превышающие нормальные значения. Эти значения масс были названы кажущимися молекулярными массами, и они являются массами не молекул, а их ассоциатов. Кратохвил с сотр. [13], определяя молекулярные массы поливинилхлорида в ряде растворителей методами светорассеяния, осмометрии и седиментации обнаружил ассоциацию этого полимера. Дью [14] при исследовании водных растворов поливинилового спирта показал, что молекулярная масса, определенная методом

светорассеяния, в два раза больше, чем определенная по вязкости и в 4-6 раз больше, чем определенная методом ультрацентрифугирования. На основании этих данных авторы делают вывод о наличии ассоциации, проявляющейся только при изучении светорассеяния. Генстенберг с помощью методов светорассеяния и ультрацентрифугирования обнаружил, что поливинилхлорид образует в диоксане, метилэтилкетоне и циклогексане супрамолекулярные частицы, которые состоят по меньшей мере из 10-20 макромолекул. Сечение частиц составляло 12-18 нм. Ассоциацию макромолекул наблюдали и для растворов сополимера стирола с метакриловой кислотой в тетрагидроэтане и четыреххлористом углероде [15], для растворов полиэтилена в 2-хлорнафталине при 116 °С и поливинилацетата в диоксане при 20 °С.

Фукс описывает ряд систем, в которых была обнаружена ассоциация: поливинилхлорид - тетрагидрофуран, поливинилхлорид - циклогексан, поливинилацетат - диоксан, полиакрилонитрил - диметилформамид, полиэтиленоксид - четыреххлористый углерод, сополимеры стирола и метакриловой кислоты - бензол, декстран - вода и др. В этих работах авторы использовали для обнаружения ассоциатов методы осмометрии, светорассеяния и вязкости.

Однако в ряде работ отмечается, что характеристическая вязкость не всегда может дать верную информацию о наличии ассоциации в разбавленных растворах полимеров. Это было теоретически рассмотрено Куном и Мозером [16]. Они показали, что в зависимости от расположения макромолекул в ассоциате характеристическая вязкость может возрастать, уменьшаться или оставаться неизменной. Этот вывод ими был подтвержден экспериментально на примере водных растворов метилцеллюлозы [16]. Доти с сотр. также показали, что полистирол, в который были введены группы -ОН и -SO₃H, ассоциирован в толуоле и не ассоциирован в диоксане. При этом кажущаяся молекулярная масса отличается в этих растворителях в 13 раз, а характеристическая вязкость в 1,3 раза. На нечувствительность $[\eta]$ к ассоциации указывают Моравец, Элиас [9], С.Я. Френкель и В.И. Кленин [17]. Последние авторы обнаружили методом светорассеяния различные уровни надмолекулярной организации в водных растворах поливинилового спирта, к которым характеристическая вязкость нечувствительна.

Значительно чувствительнее к ассоциации метод релеевского рассеяния света, который Дебаем к Бикки [18] впервые был применён для изучения не только разбавленных, но и концентрированных растворов полистирола. Эти исследования были продолжены Бенуа [19] и особенно широко в работах А.А.Тагер и В.М. Андреевой [20], которые изучили растворы полистирола, поливинилацетата и полиизобутилена. Эти

работы показали, что аналогично растворам двух жидкостей, интенсивность избыточного светорассеяния с концентрацией изменяется экстремально, причем концентрация, отвечающая максимуму кривой, тем меньше, чем выше молекулярная масса полимера. Резкое возрастание светорассеяния авторы связывают с образованием в растворах полимеров супрамолекулярных частиц, взаимодействие которых друг с другом приводит к образованию флуктуационных сеток и уменьшению светорассеяния. Флуктуационные сетки образуются при тем меньших концентрациях, чем выше молекулярная масса полимера, что согласуется с данными по зависимости вязкости от молекулярной массы [12]. Данные этих авторов [20] впоследствии были подтверждены работой [21], автор которой методом магнитооптического двулучепреломления показал наличие ассоциатов макромолекул в бензольных и циклогексановых растворах полистирола. Автор полагает, что в состав одного ассоциата объемом $1.2 \times 10^{-16} \text{ м}^3$ входят 3×10^4 молекул полимера.

Кроме релеевского рассеяния света для изучения ассоциации применяют метод дисперсии светорассеяния (метод спектра мутности), с помощью которого В.И. Кленин с сотр. обнаружили ассоциацию макромолекул вторичного ацетата целлюлозы в ацетоне. Было показано, что надмолекулярные частицы ацетата целлюлозы представляют собой набухшие коацерваты, содержащие 60-70 % сухого вещества, в котором структурные элементы образуют друг с другом водородные связи. С уменьшением концентрации полимера в растворе размеры ассоциатов уменьшаются, причем эффект разбавления сказывается прежде всего на более крупных частицах. В водных растворах натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы методом поляризационной микроскопии были обнаружены надмолекулярные образования анизодиаметрической формы диаметром 50-200 мкм и длиной 10^3 мкм.

Со временем для изучения структуры растворов полимеров начали широко использовать метод электронной микроскопии. Первая работа в этом направлении была выполнена Рушером, который показал, что в чрезвычайно разбавленных растворах ряда полимеров присутствуют свернутые макромолекулы. Метод электронной микроскопии, как известно, дает много артефактов, требует высокой разрешающей способности микроскопов и тщательного препарирования объектов. В частности, в микроскопах с замораживающим устройством растворители могут кристаллизоваться при низких температурах, что может приводить к неправильным выводам относительно структуры первоначального раствора. Поэтому в работах В.А. Каргина, С.Х. Факирова и Н.Ф. Бакеева [22] был предложен метод стеклующегося растворителя и растворителя с низкой критической температурой. Ими было показано, что в растворах поли- α -бутилена и

атактического полипропилена в пропане и поли- α -бутилена в канифоли, уже начиная с концентрации 0.1 %, присутствуют ассоциаты, образованные развернутыми макромолекулами. Однако эти методы препарирования объектов также не лишены недостатков [5]. Таким образом, в ряде работ убедительно показано, что в растворах полимеров, даже очень разбавленных, имеет место ассоциация макромолекул.

2.2. Структура супрамолекулярных частиц

Под структурой супрамолекулярных частиц (ассоциатов) следует понимать конформацию макромолекул, их образующих, и способ их упаковки в ассоциате, т.е. его плотность. Конформации макромолекул достаточно хорошо изучены для очень разбавленных растворов, в которых макромолекулы изолированы друг от друга [23]. Гибкоцепные полимеры в разбавленных растворах обычно находятся в виде макромолекулярных клубков, представляющих собой некую эффективную сферу, в которой сегменты полимерной цепи занимают лишь 1.5 %, остальной объем занят молекулами растворителя [24].

С повышением концентрации макромолекулы начинают соприкасаться друг с другом, и возникает вопрос, изменяются ли при этом их размеры и конформация. По этому вопросу существуют различные точки зрения, которые сводятся к тому, что при контактировании макромолекулярные клубки не изменяют свои размеры и форму, уменьшаются по размерам, не изменяя конформации, и изменяют конформацию.

Представление о том, что макромолекулы взаимодействуют в виде неизменных непроникающих друг в друга клубков было высказано Бойером и Спенсером [25]. Однако в ряде теоретических работ Фиксмана [26], Ямакавы [27] было показано, что с ростом концентрации полимера в растворе размеры макромолекул должны уменьшаться. Это было подтверждено экспериментально многими исследователями. Для этой цели были использованы в основном три метода:

- I. метод "балластного полимера", состоящий в изучении светорассеяния разбавленных растворов полимеров в присутствии другого полимера с нулевым инкрементом показателя преломления (метод "невидимок");
- II. рентгенографический метод исследования растворов полимеров, в макромолекулы которых введены тяжелые атомы (Ag, J и т.д.);
- III. метод нейтронографии.

В.Е.Эскин с сотр. [28] с помощью метода "балластного полимера" показали, что размеры макромолекул поли- β -винилнафталина и поли- β -нафтилметакрилата в плохих

растворителях с ростом концентрации уменьшаются. Относительные размеры клубков полинафтилметакрилата в тетралиновых растворах и без “балластного полимера” оказываются в 1,5-7 раз меньше при средних концентрациях, чем при бесконечном разбавлении.

Возможность определения размеров макромолекул в блочных полимерах рентгенографическим методом была показана в работе Кригбаума и Гудвина [29], однако более широкое распространение получил метод нейтронографии. Так, изучая малоугловое рассеяние нейтронов на дейтерированных молекулах в среде недейтерированного полимера Бенуа и сотр. [30] обнаружили, что радиус инерции макромолекул атактического полистирола в блоке равен θ -размерам в циклогексане для образца того же молекулярного веса. При этом зависимость радиуса инерции от молекулярной массы полистирола выражается одной прямой для θ -растворителя и для блочного полимера. Поэтому авторы делают вывод, что для макромолекул как в блоке, так и в растворе характерны одни и те же конформации.

Из сопоставления свойств (осмотического давления, удельного объема, вязкости и коэффициентов диффузии) расплавов и растворов следует, что конформации макромолекул при температуре стеклования и в расплаве те же, что и в растворе. Эти данные находятся в согласии с мнением Флори о том, что макромолекулы гибкоцепных полимеров в блоке должны иметь те же размеры, что и в θ -растворителе [31].

Противоположной точки зрения высказывалась в работах. [32, 33], [12], [34] и др. [30, 35], а именно: при увеличении концентрации макромолекулярные клубки могут разворачиваться и принимать более распрямленные конформации. В пользу этой точки зрения говорят опыты по электронно-микроскопическому исследованию растворов поли- α -бутилена в пропане и канифоли [22], которые показали, что ассоциаты образуются из распрямленных молекул.

Бенуа [19], исследуя светорассеяние умеренно концентрированных растворов полистирола и полиметилметакрилата, показал, что в плохих растворителях размеры молекул остаются неизменными до концентрации 2,0 % полимера, в то время как в хороших растворителях размеры молекул сначала уменьшаются с ростом концентрации, а затем возрастают.

С помощью метода малоуглового рассеяния поляризованного света С.Я. Френкель с сотр. обнаружили самопроизвольное распрямление в изотермических условиях с ростом концентрации клубкообразных молекул поли- γ -бензил-L-глутамата и превращение их в α -спираль. Это единственный известный случай прямого наблюдения распрямления цепей,

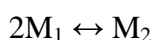
вызванного только повышением концентрации. Известны переходы клубок-спираль и в других биополимерах [36]. Это все жесткоцепные полимер, для которых теория Флори предсказывает распрямление и взаимную ориентацию макромолекул при определенной концентрации раствора [37]. Но хорошо известно, что в монокристаллах гибкоцепного полимера - полиэтилена - макромолекулы имеют складчатую конформацию, а не конформацию клубка.

Таким образом, вопрос о конформациях макромолекул в супрамолекулярных частицах не очень ясен. По-видимому, в принципе невозможно получить однозначное решение этого вопроса. Вероятно, все определяется гибкостью цепи полимера. В растворах гибкоцепных полимеров (полидиметилсилоксан, полиизобутилен) можно ожидать уменьшения размеров макромолекулярных клубков с увеличением концентрации. Для растворов жесткоцепных полимеров наиболее вероятно, как отмечает Флори [37], наличие в концентрированных растворах жидкокристаллических фаз, образованных вытянутыми макромолекулами.

Макромолекулы, изменяя с концентрацией свои размеры и форму, образуют супрамолекулярные частицы с разной плотностью. Так, Элиас [9] отмечает, что ассоциаты молекул мыл и протеинов обладают компактной структурой, с другой стороны, ассоциация в результате взаимодействия концевых групп часто ведет к рыхлым структурам. Таким образом, вопрос о строении ассоциатов является наименее изученным.

2.3. Степень ассоциации и факторы её определяющие

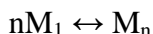
Анализируя работы по ассоциации, в растворах полимеров, Элиас указывает [9], что различные авторы, описывая этот процесс, употребляют разные термины: ассоциация, агрегация, самоассоциация, образование комплексов, агломерация и т.д. Все эти процессы приводят к образованию с помощью физических связей из молекул частиц с более высокой частичной массой. Сам Элиас называет этот процесс "мультимеризацией" и делит его на ассоциацию и агрегацию. Под ассоциацией он понимает обратимые, под агрегацией - необратимые процессы образования крупных частиц. Ассоциацию в свою очередь он делит на открытую и закрытую. При открытой ассоциации наблюдается серия последовательных равновесий



.....



Под закрытой ассоциацией он понимает одновременное соединение молекул с образованием более крупных частиц по принципу «все или ничего».



Для определения констант равновесия процесса самоорганизации Элиас ввел понятие кажущейся молекулярной массы для растворов любой концентрации. Для θ -условий концентрационная зависимость $(Mn)_{\text{каж}}$ открытой ассоциации выражается уравнением

$$(Mn)_{\text{каж}} = (M_1) + KM_1[c/((Mn)_{\text{каж}})] \quad (2.3.1)$$

В отсутствие ассоциации зависимость $1/(Mn)_{\text{каж}}$ от концентрации выражается прямой, отсекающей на оси ординат величину истинной молекулярной массы M_1 . При наличии ассоциации в начальной области концентрации наблюдается уменьшение $1/(Mn)_{\text{каж}}$ с концентрацией. Чем круче идет кривая, тем больше выражена ассоциация. Этим методом Элиасом с сотр. была исследована ассоциация растворов различных полимеров в широкой области концентраций. Ими было показано, что растворы полиэтиленоксида (ПЭО) с M от 62 (этиленгликоль) до 38000 ассоциированы и степень ассоциации при 25°C растет в ряду: ацетонитрил, диоксан, бензол, четыреххлористый углерод. При этих же условиях растворы ПЭО в воде, метаноле и диметилформамиде не ассоциированы.

Позднее Элиасом с сотр. было показано, что в растворах низкомолекулярных фракций полипропилена (ПП) в различных растворителях также наблюдается ассоциация макромолекул. При этом тенденция к ассоциации возрастает с увеличением степени тактичности и в растворах полностью изотактического ПП возможна необратимая агрегация макромолекул.

Способность макромолекул к самоорганизации зависит от ряда факторов:

1. химического строения полимера и присутствия групп, способных к диполь-дипольным или водородным связям ($C=O$, CN , $S=O$, OH , $COOH$ и др.);
2. доступности этих групп;
3. стереорегулярности макромолекул;
4. природы растворителя;
5. концентрации полимера в растворе;
6. молекулярной массы полимера;
7. температуры.

Влияние этих факторов взаимосвязано и взаимообусловлено. Так, например, обычно принято считать, что ассоциация происходит в результате взаимодействия полярных групп. Это действительно имеет место, когда полярный полимер находится в неполярном

растворителе. Полимеры, способные к образованию водородных связей, могут ассоциировать и в полярных средах, даже в водных растворах, при этом в зависимости от концентрации раствора может наблюдаться внутри- или межмолекулярная ассоциация. Это было отчетливо показано методом ИК-спектроскопии Б.И.Лировой и А.А.Тагер с сотр. [38] на примере низкомолекулярных полиоксипропилендиолов (ПОПД). Было выяснено, что в разбавленных растворах ПОПД в CCl_4 имеет место внутримолекулярная ассоциация в результате образования Н-связей концевыми гидроксильными группами с любым эфирным атомом кислорода. При этом образуются циклы, включающие $(3n+2)$ атомов ($n=1, 2, 3, \dots$). При больших концентрациях ПОПД в растворе наблюдается межмолекулярная ассоциация за счет взаимодействия концевых гидроксильных групп с молекулами соседей.

Аналогичная картина наблюдается в растворах поливинилового спирта [39]. В его разбавленных растворах в диметилсульфоксиде наблюдаются внутрицепные Н-связи между гидроксильными группами свернутых макромолекул. При увеличении концентрации ПВС происходит образование межцепных водородных связей, которые, по мнению авторов, способствуют разворачиванию молекулярных клубков и росту ассоциатов за счет возникновения мультимерных межцепных форм ассоциации гидроксильных групп.

Таким образом, наличие в макромолекулах полярных групп несомненно способствует ассоциации. При этом большое значение имеет фактор доступности этих групп. Если они экранированы большими по размерам алкильными радикалами, то ассоциация может и не иметь места.

Однако ассоциация может быть вызвана и чисто дисперсионным взаимодействием между макромолекулами, в особенности, если последние находятся в среде полярного растворителя. Так, ассоциация молекул углеводов в водной среде вызвана гидрофобными связями, т.е. дисперсионным взаимодействием между молекулами алканов. С этим же связана ассоциация полиэтилена в α -хлорнафталине, полипропилена в различных растворителях [9]. Следовательно, дело не только в присутствии полярных групп в макромолекулах.

Влияние природы растворителя на степень ассоциации в растворах полимеров было обнаружено давно. Так, Кратохвил с сотр. [40] показали, что степень ассоциации поливинилхлорида в тетрагидрофуране и в циклогексане составляет всего 0,01 %, в бутилацетате, ДМСО, хлорбензоле - 15 – 20 %, амилацетате, анизоле - 30-40 %, в дихлорбутане – 50 %.

Ниже приведены константы ассоциации полипропилена в различных растворителях [9].

Таблица 2.3.1.

Константы ассоциации полипропилена в различных растворителях.

Растворитель	$K, \text{дм}^3 \text{моль}^{-1}$
Бензол.	82000
Толуол	10600.
Циклогексан	4100
Четыреххлоритый углерод	800
Бромбензол	330
Трихлорэтан	230

Видно, что константы ассоциации отличаются более, чем на два десятичных порядка. И здесь дело не в полярности растворителей. Например, бензол и CCl_4 имеют дипольный момент, равный нулю, а константы ассоциации в них отличаются в 100 раз.

Очевидно, дело здесь в структуре самих растворителей и в их термодинамическом сродстве к полимеру, или в их качестве. Элиас, например, полагает [9], что значения равновесных констант ассоциации зависят от упорядоченности самих растворителей. По аналогии с водными растворами углеводов, он считает, что введение гидрофобных участков в упорядоченный растворитель должно способствовать большему его упорядочению. Поэтому ассоциация полимера тем больше, чем более упорядочивается растворитель. Это, конечно, может играть роль, однако решающим фактором является термодинамическое сродство растворителя к полимеру и связанные с этим процессы сольватации и десольватации.

В каких растворителях больше выражена самоорганизация полимера - в хороших или плохих?

Под хорошим в термодинамическом смысле растворителем понимают растворитель, который характеризуется положительными значениями вторых вириальных коэффициентов A_2 и небольшими значениями параметра взаимодействия Флори - Хаггинса χ_1 ($\chi_1 < 0,5$).

Совершенно справедливо отмечает Элиас, что положительные значения A_2 не всегда могут рассматриваться как доказательство отсутствия ассоциации. Другими словами, ассоциация возможна и в среде хороших растворителей. Более того, в ряде случаев одновременно происходят процессы сольватации и ассоциации. Но ухудшение качества

растворителя, вызванное различными причинами, должно, как правило, приводить к возрастанию степени ассоциации, так как контакты полимер-полимер становятся более вероятными, чем контакты полимер-растворитель. Так, В.Е.Эскин и О.З.Короткова [41] показали, что с ухудшением качества растворяющей смеси (метилэтилкетон - изопропиловый спирт), т.е. с уменьшением в ней доли растворителя - метилэтилкетона происходит ассоциация макромолекул сополимера стирола с винилпирролидоном, что проявляется в увеличении кажущейся молекулярной массы. Авторы [42] предложили модель супрамолекулярной частицы квазисферической формы, состоящей из восьми макромолекул.

Можно представить, что по мере ухудшения качества растворителя возрастает время жизни ассоциатов, т.е. тепловое движение все меньше их разрушает. При наличии достаточно малого термодинамического сродства между полимером и растворителем могут образовываться частицы не флуктуационной природы, т.е. коллоидные частицы с поверхностью раздела частица-среда. Как указывала А.А. Тагер [43], вопрос об очень хорошем и очень плохом растворителе - это по существу вопрос об истинных и коллоидных растворах полимеров.

Термодинамическое качество растворителя влияет не только на степень ассоциации, но также и на размеры макромолекул, и на их гибкость. С ухудшением качества растворителя степень набухания макромолекулярного клубка уменьшается, и он сжимается. Это проявляется в уменьшении характеристической вязкости [23], которая, как правило, больше в хорошем растворителе, чем в плохом.

В более концентрированных растворах растворитель оказывает влияние и на конформацию макромолекул, и на степень ассоциации. Поэтому изменение вязкости с качеством растворителя сложное, и оно зависит от гибкости цепи полимера и природы растворителя, что отчетливо было показано в серии работ А.А.Тагер и В.Е.Древаля с сотр. Так, вязкость растворов любых концентраций наиболее гибкоцепного полимера - полидиметилсилоксана с ухудшением качества растворителя понижается, т.е. растворитель оказывает влияние на конформацию макромолекул, так как степень ассоциации макромолекул в таких растворах незначительна. Вязкость растворов полистирола с концентрацией $c > 15$ % с ухудшением качества растворителя возрастает, что обусловлено увеличением степени ассоциации и структурообразования. Для растворов вторичных ацетатов целлюлозы возрастание вязкости с ухудшением качества растворителя начинается уже с $c > 1$ %, т.е. в этих растворах основную роль играет ассоциация, степень которой сильно зависит от качества растворителя.

Ассоциация зависит также от температуры. Хорошо известно, что структура всех жидкостей с температурой изменяется, что проявляется в температурном изменении всех их свойств. Очень чувствительным параметром к изменению структуры является вязкость жидкостей, которая с повышением температуры убывает по экспоненциальному закону. Для очень многих жидкостей это было изучено Кобеко с сотр [44]. Изменение вязкости обусловлено разрушением структуры жидкостей под влиянием теплового движения.

Как отмечается в работе [45], в отличие от индивидуальных жидкостей структура раствора полимера с изменением температуры изменяется не только под влиянием теплового движения, но и в результате изменения качества растворителя, которое, как известно, с понижением температуры может ухудшаться или улучшаться. Это оказывает влияние как на степень ассоциации, так и на конформацию макромолекул, которые могут претерпевать существенные изменения при приближении к температурам фазового разделения ($T_{\text{фр}}$).

2.4. Изменение размеров, конформации макромолекул и степени ассоциации при приближении к фазовому разделению системы

При изменении температуры и приближении к фазовому разделению происходят изменения размеров макромолекул, их конформаций и степени ассоциации. Так, теория разбавленных растворов Флори [46] предсказывает, что при охлаждении растворов и приближении к θ -температуре молекулярный клубок сжимается, что было подтверждено многочисленными опытами. Для систем, имеющим ВКТР и НКТР, существуют две θ -температуры, и Делмас и Паттерсоном [47], а также авторами [48] было показано, что при приближении к каждой из них молекулярный клубок сжимается.

Влияние температуры сказывается и на невозмущенных размерах макромолекул. При этом наблюдаются положительные, отрицательные и нулевые значения температурного коэффициента невозмущенных размеров [49-53]. Теория [54] предсказывает сжатие клубков в глобулы при понижении температуры ниже θ -точки (для ВКТР). При переходе из области полной смешиваемости к θ -точке и далее в район "гетерофазных флуктуаций" сжатие клубков вызывает дальнейшее увеличение концентрации полимера в координационной сфере, в то время как средняя концентрация раствора практически не изменяется [55]. Если образование флуктуационной сетки невозможно (мала объемная доля полимера), то возникает тенденция к глобулизации - выпадению клубков "на себя" (потеря растворимости одной макромолекулой).

Аналогичная картина должна наблюдаться и для систем с НКТР. Так, Бианчи [56] методом светорассеяния показал, что в водных растворах полиакриловой кислоты (система с НКТР) при температурах выше 45 °С наблюдается конформационный переход клубок - глобула.

Конформационный переход при изменении температуры претерпевают и другие полимеры. Так, в водных растворах желатины при температурах ниже 35° наблюдается переход клубок - спираль, что было показано методом дисперсии оптического вращения [36] . При этом образуются коллагеноподобные тройные спирали в результате взаимодействия трех полипептидных цепей.

При приближении к критической точке и вообще к $T_{\text{фр}}$ изменяются не только размер и конформация макромолекул, но и степень их ассоциации, что приводит к резкому изменению всех свойств. Увеличение интенсивности теплового движения должно способствовать разрушению любого порядка, и с этой точки зрения следует ожидать уменьшения степени ассоциации с ростом температуры. Это обычно наблюдается для систем с ВКТР, когда с повышением температуры качество растворителя улучшается и оба фактора действуют в одном направлении. При понижении температуры, наоборот, степень ассоциации должна возрастать. Действительно авторы [57], изучая светорассеяние растворов полибутадиенов в различных растворителях, пришли к выводу, что при приближении к температуре фазового разделения наблюдается ассоциация макромолекул, проявляющаяся в завышенных значениях молекулярной массы полимеров.

Если с повышением температуры качество растворителя ухудшается, то это способствует ассоциации, и тогда расслоение системы наблюдается при нагревании (НКТР). Так, Ньюмен, Кригбаум и Карпентер [58] наблюдали для растворов нитрата целлюлозы в этаноле увеличение молекулярной массы от $3,66 \times 10^5$ до $1,97 \times 10^6$ при изменении температуры от 13,4 до 39,3 °С. Аналогичное поведение водных растворов метилцеллюлозы и поли- (N-изопропил) акриламида описано в работах [59].

Изменение степени ассоциации и, следовательно, структурообразования с температурой проявляется в изменении релеевского рассеяния света, интенсивность которого для систем с ВКТР возрастает при уменьшении температуры, а для систем с НКТР - при повышении температуры. Если полимерные системы обладают обоими типами КТР, то светорассеяние изменяется по кривой с минимумом, возрастающей при приближении к ВКТР и НКТР. Эти данные являются прямым доказательством того, что фазовому жидкостному расслаиванию предшествует образование и рост ассоциатов.

2.5. Самоорганизация в растворах кристаллизующихся полимеров

Первые работы в этом направлении принадлежат В.А.Каргину, Н.Ф. Бакееву с сотр. [60], изучавшим кристаллизацию полиэтилена (ПЭ) из его растворов в декалине. Авторы показали, что выше равновесной температуры растворения существует определенный температурный интервал, в пределах которого индукционный период кристаллизации не зависит от температур растворения. По мере увеличения температуры растворения наблюдалось резкое возрастание индукционного периода. Они сделали вывод, что в растворах ПЭ в декалине выше равновесной температуры растворения существуют гетерогенные зародыши, способные инициировать кристаллизацию при последующем охлаждении раствора. Роль таких зародышей, по их мнению, могут играть ассоциаты макромолекул, возникающие в растворе при понижении истинной растворимости полимера. Почти одновременно с этими работами была опубликована работа Блендела, Келлера и Ковача [61], изучавших кристаллизацию из раствора ПЭ и других полимеров. Они обнаружили, что при нагревании кристаллической суспензии полностью закристаллизованного при 70°C полиэтилена до 90 °C, мутность исчезает, что как будто указывает на полное растворение кристаллов. Но это растворение только кажущееся, при этой и более высоких температурах вплоть до 105° в растворах остаются жизнеспособные нерастворенные частицы, которые играют роль центров кристаллизации при повторном охлаждении. Поэтому скорость изотермической кристаллизации ПЭ из растворов при 90 °C зависит от температуры предварительного его растворения (T_p). Чем выше T_p , тем меньше скорость кристаллизации, и она может изменяться примерно в 10 раз. Если температура растворения достигает 105 °C (T_0), то скорость кристаллизации остается постоянной. В этой же работе сообщалось, что морфология полученных при охлаждении кристаллов зависит от того, получены ли они при T меньше или больше T_0 . Впоследствии структура растворов ПЭ была изучена рядом авторов. Так, в работе [62] было показано, что область, гетерогенного зародышеобразования увеличивается с возрастанием концентраций ПЭ в растворе и молекулярной массы полимера. С помощью метода стеклующегося растворителя электронномикроскопически была изучена морфология гетерогенных зародышей. Наличие ассоциатов в разбавленных растворах полиэтиленоксида (ПЭО) в диметилформамиде было показано электронномикроскопически в работе [63]. Авторы [63] также считают, что эти ассоциаты макромолекул могут быть центрами кристаллизации. Ассоциация в растворах ПЭО впоследствии была изучена методом светорассеяния в работах [64, 65].

Сведения о самосборке молекул в жидкокристаллических растворах полимеров практически отсутствуют.

Глава 3. Жидкокристаллическое состояние вещества

3.1. Жидкокристаллическое состояние низкомолекулярных веществ

В настоящее время выделяют четыре типа фазового состояния веществ:

- 1) кристаллическое,
- 2) аморфное (жидкое),
- 3) газовое,
- 4) жидкокристаллическое.

Вещества, находящиеся в различных фазовых состояниях, отличаются порядком расположения структурных элементов (молекул, атомов, ионов) в пространстве. Кристаллическое фазовое состояние характеризуется наличием дальнего порядка [1]. Дальним порядком называется такой порядок в расположении структурных элементов, который сохраняется на расстояниях, много больших, чем размер самих структурных элементов. Этот порядок может существовать в одном, двух или трех измерениях.

Аморфное фазовое состояние характеризуется ближним порядком. Ближним порядком называется такой порядок в расположении структурных элементов, который сохраняется на расстояниях, соизмеримых с размерами самих структурных элементов. В аморфном фазовом состоянии находятся все жидкости (за исключением ртути), а также стекло, канифоль и другие твердые некристаллические вещества.

В газовом фазовом состоянии вещество не обладает каким-либо порядком в расположении структурных элементов.

Термин «жидкие кристаллы» содержит в себе противоречие. Кристаллы – анизотропные твёрдые вещества, обладающие, как правило, очень низкой деформацией даже под действием больших внешних нагрузок. Жидкости – легколетучие вещества (по сравнению с большинством кристаллов), которые в равновесном состоянии обладают изотропией физических свойств.

Между тем, более ста лет назад было установлено, что у некоторых веществ органической природы, находящихся в расплавленном состоянии, т.е. способных течь, обнаруживается, тем не менее, анизотропия оптических свойств (двулучепреломление). Впервые такое вещество было обнаружено и описано в 1888 г. австрийцем Фридрихом Рейнитцером, профессором Ботанического института Высшей технической школы в Граце [2]. Он обнаружил, что холестерилбензоат при 145,5 °C плавится, переходя вначале в мутную жидкость, и лишь при дальнейшем нагревании при 178,5 °C переходит в прозрачный расплав. В отличие от температуры плавления, температуру, при которой наступало просветление, Рейнитцер назвал температурой просветления. Показатели

преломления мутного расплава, измеренные в двух перпендикулярных направлениях, оказались разными, что свидетельствовало об его анизотропии. Поэтому он предположил, что мутный расплав состоит из двух веществ. Рейнитцер тщетно пытался разделить эти вещества и, не добившись успеха, отправил холестерилбензоат физику профессору Отто Леману в Дрезден для исследования. Леман, проведя исследования с помощью поляризационного микроскопа, пришел к выводу, что мутный расплав ни в коем случае не состоит из двух различных жидкостей, а представляет собой единственную кристаллическую жидкость. Таким образом, именно Леман ввел термин «жидкий кристалл». В 1890 г. он обнаружил жидкие кристаллы олеата аммония, пара-азоксианизола и пара-азоксифенетол.

Сущность ЖК состояния заключается в том, что некоторые вещества при достижении температуры, отвечающей разрушению трёхмерной кристаллической решётки, не переходят непосредственно в изотропную жидкость, а сохраняют упорядоченность во взаимном расположении молекул. В ЖК системах порядок не трёхмерный, а, по определению Грея, двух- или одномерный, т.е. упорядоченность хотя и частично нарушается, но всегда сохраняется дальний порядок в одном или двух направлениях, что и обуславливает, с одной стороны, достаточную подвижность (способность к необратимым деформациям), а, с другой стороны, проявление анизотропии физических свойств в отличие от жидкостей, обладающих ближним порядком.

Более подробное изучение ЖК веществ показало, что переходы от кристаллического состояния к ЖК и далее к жидкому (аморфному) представляют собой фазовые переходы первого рода и что жидкие кристаллы находятся в особом фазовом состоянии, которое не может быть сведено ни к обычному кристаллическому, ни к аморфному. Свойства и методы изучения низкомолекулярных жидких кристаллов описаны в монографиях [3-6]. Таким образом, жидкокристаллическое состояние – это термодинамически устойчивое фазовое состояние, при котором вещество сохраняет постоянство анизотропии физических свойств, присущую твёрдым кристаллам и текучесть, характерную для жидкостей.

В связи с тем, что ЖК состояние находится между кристаллическим и аморфным, оно получило наименование мезоморфного («мезос» по-гречески означает средний, промежуточный). Термин «мезоморфная фаза», или «мезофаза» ввел Фридель в 1922 г. У большинства жидких кристаллов мезофазы энантиотропны, т.е. они возникают и при плавлении твёрдого кристалла, и при его охлаждении. Однако у некоторых жидких кристаллов мезофазы монотропны, они возникают только при охлаждении.

Основной причиной перехода вещества после достижения точки плавления в ЖК состояние является асимметричное строение молекул. Все вещества, у которых наблюдается переход в мезофазу, состоят из удлинённых молекул. При достижении $T_{пл}$ энергия кристаллической решётки оказывается недостаточной, чтобы удерживать молекулы в строго фиксированном состоянии - трёхмерная решетка разрушается. С другой стороны, анизотропия молекул оказывается одним из важных факторов, способствующих сохранению некоторой взаимной упорядоченности. Необходима дополнительная кинетическая энергия, чтобы нарушить и этот относительный порядок. Таким образом, происходит как бы ступенчатый переход от кристаллического порядка к аморфному состоянию вещества. Каждая из этих «ступеней» характеризуется строго определённой скрытой теплотой превращения. Как правило, скрытая теплота перехода из ЖК-состояния в аморфное невелика. Основное изменение происходит при первичном разрушении трёхмерной кристаллической решётки.

Следует отметить, что за образование мезофаз ответственны дисперсионные силы притяжения и стерические силы отталкивания. Наиболее важные молекулярные характеристики, определяющие тенденцию вещества к образованию ЖК, – это анизотропия электронной поляризуемости и наличие цепи сопряжения (чередование одинарных и двойных химических связей) вдоль всего скелета молекулы. Наличие дипольных моментов в общем не коррелирует со способностью образовывать ЖК. Но форма концевых групп играет большую роль.

Как было указано выше, в ЖК - системах наблюдается одно- и двумерный порядок. Одномерное упорядочение молекул означает наличие порядка только вдоль оси молекул (рис. 3.1).

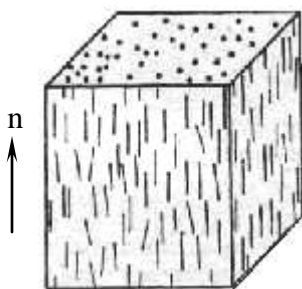
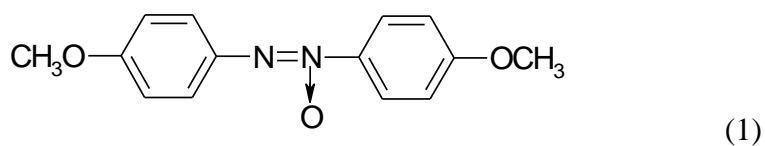


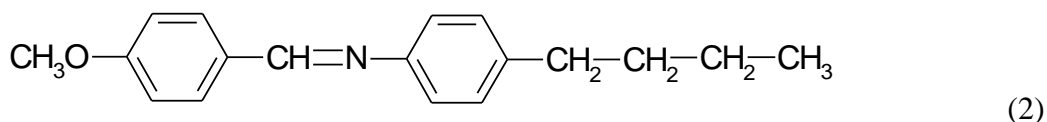
Рис. 3.1.1. Нематическая мезофаза

Центры тяжести отдельных молекул не координированы друг относительно друга, а сами молекулы могут иметь произвольный азимутальный разворот по основной оси. Такой тип структуры носит название нематического. Этот термин обязан своим происхождением тому, что дисинклинации - разрывы непрерывности среды, обусловленные переходами от

одного направления ориентации молекул к другому, - имеют вид нитей (от греч. «нематос» - нитевидный). Нематические системы – это первый тип ЖК - систем. Примером может служить *n*-азоксианизол (ПАА)



и метоксибензилиден-*n*-бутиланилин (МББА)



Более упорядоченными, чем нематические жидкие кристаллы, являются так называемые холестерические системы (рис. 3.2).

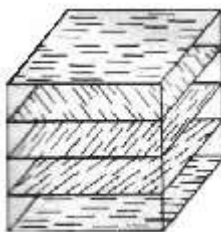
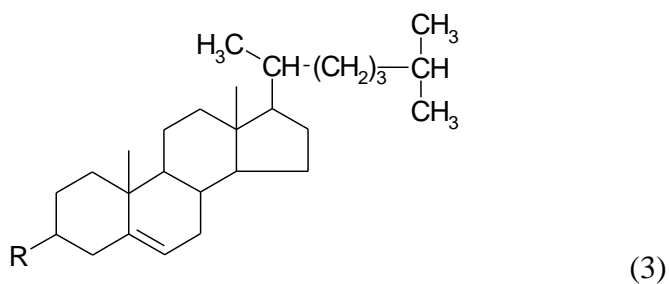
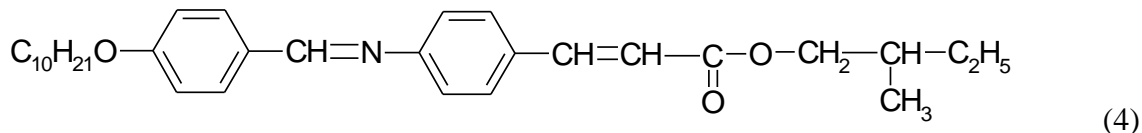


Рис. 3.1.2. Холестерическая мезофаза

Они представляют собой в структурном отношении сочетание параллельных нематических слоёв, причём направление осей молекул в каждом последующем слое повёрнуто на определённый угол по отношению к направлению осей в предыдущем слое. Таким образом, возникает своеобразная спираль, шаг которой может иметь размеры в несколько сотен нм. Эквидистантное расположение параллельных слоёв и постоянство шага спирали позволяет формально отнести этот тип структуры к двумерной, но ориентация молекул в слоях имеет нематический характер, вследствие чего иногда холестерические жидкие кристаллы рассматривают как разновидность нематических. Холестерические жидкие кристаллы называются так потому, что в большинстве случаев это сложные эфиры холестерина:



где R – остаток соответствующей кислоты. Но сложные эфиры холестерина не являются единственными представителями холестериков. Холестерическую мезофазу образуют также другие соединения, например, 4'-(4-метоксибензилиденамино)арилциннамат в интервале температур 82 °C – 102 °C.



Все такие соединения содержат асимметрический (хиральный) атом углерода. Итак, хиральность – признак холестерической мезофазы. Если мезогенное соединение способно образовывать нематическую мезофазу и его молекулы хиральны, – образуется холестерическая мезофаза. Об этом говорит тот факт, что добавление в нематик небольших количеств холестерика или хирального соединения, не являющегося мезогенным, переводит его в холестерик. В то же время рацемическая смесь двух холестериков образует нематическую мезофазу. Следует заметить, что при изменении внешних условий шаг спирали может изменяться на дискретные величины вплоть до бесконечности. Когда шаг спирали много больше длины волны видимого света, луч, падающий на поверхность кристалла перпендикулярно, разлагается на две линейно поляризованные волны, плоскость поляризации которых параллельна и перпендикулярна оси. Эти плоскости поворачиваются в соответствии с ориентацией молекул в каждом слое. Цвет вещества зависит от шага спирали и от угла наблюдения.

Позднее были описаны различные алкил-, алкокси-, ацилоксизамещенные азометины, производные коричной кислоты, азо- и азоксисоединения, ди- и терфенилы, сложные эфиры — производные п-оксибензойной, тере-фталевой или 1,4-циклогександикарбоновой кислот. Все эти соединения содержат концевой заместитель с асимметрическим атомом углерода. Описаны также случаи, когда хиральные свойства появлялись при замене одного из атомов водорода, связанных с углеродом, на дейтерий.



Агрегаты молекул нематика образуют области, включающие до 10^6 молекул, размер которых около 1 мкм в диаметре. Размер агрегатов холестерика много меньше, молекулы в них связываются в ряды толщиной около 500 молекул.

Наиболее упорядоченными являются смектические жидкие кристаллы. Они представляют собой как бы двумерные кристаллы; центры масс молекул располагаются в слоях, но директор \mathbf{n} каждого слоя уже не лежит в плоскости слоя, а образует с ним

некоторый угол. По характеру упорядочения в слоях смектические жидкие кристаллы делятся на две группы: с неструктурными и со структурными слоями.

Смектики с неструктурными слоями характеризуются тем, что центры масс молекул в слоях расположены хаотично. В этой группе известны несколько подгрупп смектиков, отличающихся различным углом ω между директором и направлением, перпендикулярным к слою. К первой подгруппе принадлежат смектики, для которых $\omega=0$, т.е. у них длинные оси молекул перпендикулярны смектическим слоям (рис. 3.3).

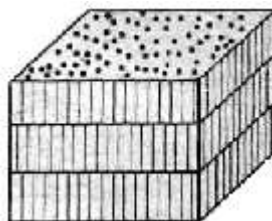
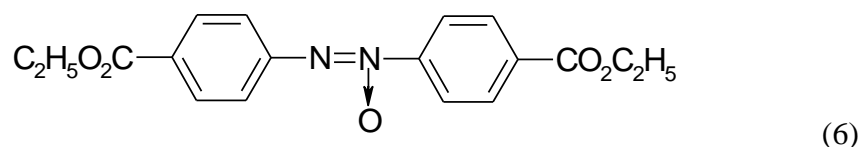


Рис. 3.1.3. Смектическая А мезофаза.

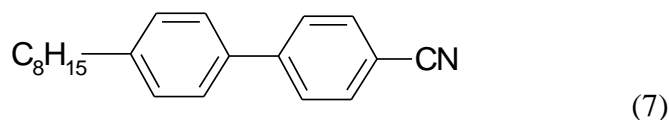
Эти жидкие кристаллы обычно называют *смектиками А*. Они наиболее часто встречаются среди смектических кристаллов. Типичным примером смектика А является этиловый эфир *n*-азоксибензойной кислоты (ЭАБ)



в интервале температур 114 °С – 120 °С.

Частным случаем смектиков А являются смектические жидкие кристаллы с двойными слоями. Такая структура возникает тогда, когда молекулы жидкого кристалла содержат ионную часть и неполярный углеводородный «хвост». В пределах одного смектического слоя молекулы располагаются таким образом, что все углеводородные «хвосты» ориентированы в одну сторону. Но в соседнем слое, составляющем с первым один двойной слой, эти «хвосты» ориентированы в противоположную сторону, так что в целом образуется неполярная структура. Примером таких смектиков А с двойными слоями, по-видимому, является стеарат таллия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO-Tl}$ в интервале температур 119 °С – 167 °С.

Условие $\omega=0$ предполагает, что толщина слоёв равна длине молекул мезогена. У большинства смектиков это так и есть. Но у некоторых толщина слоёв больше или меньше длины молекул. Это обусловлено особенностями молекулярной структуры. Например, у 4-циано-4'-*n*-октилбифенила



толщина слоёв в 1,4 раза больше длины молекулы. Здесь, по-видимому, также образуется структура с двойными слоями, причём молекулы одного слоя входят в промежутки между молекулами другого слоя. В случае, когда толщина слоя меньше длины молекулы, правдоподобным кажется предположение, что молекулы свободно вращаются по образующей конуса. При этом корреляция между вращениями молекул в соседних слоях отсутствует, и это приводит к усреднённой структуре смектика *A*.

Смектики с неструктурными слоями, для которых $\omega \neq 0$, называются *смектиками C* или наклонными смектиками (рис 3.4).

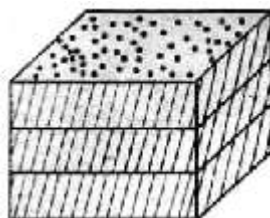
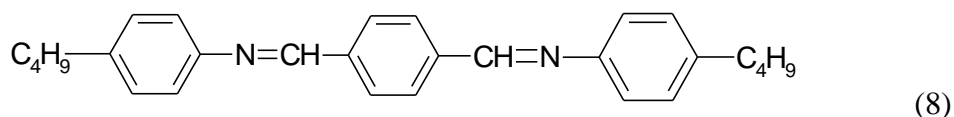


Рис. 3.1.4. Смектическая *C* мезофаза.

Среди них принято различать смектики *C* с небольшими ($\omega < 30^\circ$) и большими ($\omega \approx 45^\circ$) углами между директором и нормалью к слою. При повышении температуры смектики *C* с небольшим углом наклона переходят в смектики *A*. Однако у некоторых соединений, таких как терефтал-бис-4-*n*-бутиланилин (ТББА)



в интервале температур 114,1 – 172,5 °C, где существует смектическая *C* фаза, угол ω зависит от температуры и при её повышении уменьшается до нуля.

Жидкие кристаллы, образуемые индивидуальными веществами, называются термотропными. Жидкие кристаллы, образующиеся при растворении веществ, называются лиотропными.

Келкер и Хац подразделили все известные мезогенные соединения, в зависимости от их химического строения, на следующие группы:

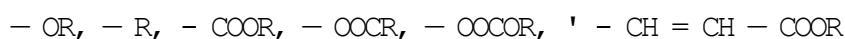
- 1) ароматические соединения без мостиковых групп;
- 2) гетероароматические соединения без мостиковых групп;
- 3) ароматические соединения с одной мостиковой группой;
- 4) ароматические соединения с несколькими одинаковыми мостиковыми группами;
- б) ароматические соединения с несколькими различными мостиковыми группами;

- 6) стильбены, амиды карбоновых кислот, производные гидразина и глиоксаля;
- 7) ароматические карбоновые кислоты;
- 8) соли карбоновых кислот и аммониевые соли;
- 9) алициклические и алифатические соединения.

В соответствии с этой классификацией ниже перечислены различные фрагменты, используемые при синтезе мезогенных соединений:

концевые группы в мезогенных соединениях (R — n -алкил; R' — разветвленный или ненасыщенный алкил)

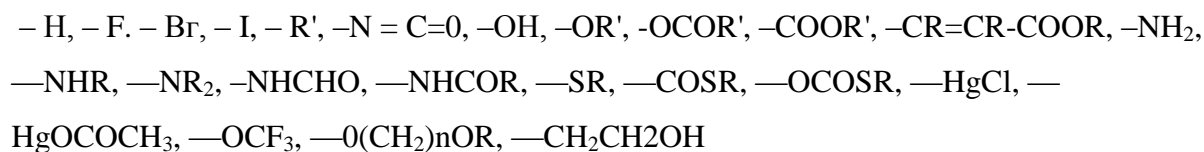
наиболее часто используемые:



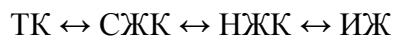
часто используемые:



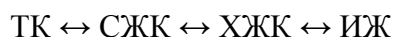
редко используемые:



Если одно и то же вещество обладает нематической и смектической фазами, то температура смектической фазы оказывается всегда ниже температуры нематической. При нагревании или при охлаждении вещества, молекулы которого имеют право – левую симметрию, фазовые переходы от твердых кристаллов (ТК) к изотропной жидкости (ИЖ) происходят обычно по схеме



При этом температуры переходов являются воспроизводимыми и обратимыми. В веществах, молекулы которых оптически активны, фазовые переходы осуществляются по схеме



3.2. Жидкокристаллическое состояние полимеров

Всё положения о низкомолекулярных ЖК - системах сохраняют свою силу в отношении высокомолекулярных ЖК - систем. Специфика полимеров такова, что для них характерны неравновесные состояния и проявление некоторых особенностей, свойственных ЖК состоянию тогда, когда в действительности полимер находится в аморфном, а не в мезоморфном состоянии [7-9]. Так, большинство волокон из гибкоцепных полимеров подвергается ориентационной вытяжке в процессе их получения. Если вслед за этим произошло стеклование полимерной системы, то ориентированное состояние сохраняется практически бесконечно долго. Об этом свидетельствуют сохранение высокой прочности волокон на разрыв, в несколько раз превосходящей прочность изотропного материала, а также высокое и устойчивое во времени значение двойного лучепреломления. Однако полученная структура является неравновесной, т.к. после длительного нагревания и медленного охлаждения до исходной температуры в системе наблюдается отчётливая тенденция к разупорядочению, которая проявляется в снижении анизотропии свойств.

Следует иметь в виду ещё одно обстоятельство, которое связано с характеристикой ЖК-состояния полимеров. Для этих систем характерно в случае склонности полимера к кристаллизации образование так называемых паракристаллических систем. Понятие о паракристаллическом состоянии как об искажённой кристаллической решётке было введено Хоземаном. Имея в виду, что паракристаллическое состояние обусловлено только нарушениями истинной трёхмерной кристаллической решётки, а не является универсальным состоянием с определённой системой отклонения от идеальной кристаллической структуры, следует считать, что паракристаллы не являются жидкими кристаллами. Собственно, понятие «паракристалл» появилось при разработке системы анализа рентгенограмм полимеров на основе использования оптических моделей с различными типами функций распределения рассеивающих центров.

Различия в фазовых превращениях с переходом в ЖК-состояние между низкомолекулярными веществами и полимерами следует искать не в особом термодинамическом поведении мезофазы, а, скорее, в кинетике этих превращений. Более высокие скорости фазовых переходов в низкомолекулярных системах вполне понятны, так же, как и малые скорости таких превращений в полимерах. Это общее свойство полимерных систем и переходы в ЖК-состояние и особенно из него в кристаллическое, подобно прямому переходу из аморфного в кристаллическое, могут сопровождаться такими большими периодами индукции, которые несопоставимы с временем наблюдения.

Следует отметить, что жесткоцепные полимеры как наиболее вероятные объекты, образующие жидкие кристаллы, благодаря высокой геометрической анизотропии молекул, плавятся при температурах, лежащих за пределами их интенсивного термического распада. Поэтому трудно ожидать от полимеров (за редким исключением) термотропных ЖК систем. Вероятно, это дало основание считать Джейлу, что принципиальное различие между полимерными и низкомолекулярными ЖК системами заключается в образовании только лиотропных жидких кристаллов. Хотя в настоящее время известны и термотропные высокомолекулярные ЖК системы, например расплав полипропилена, гидроксипропилцеллюлозы, а также системы на основе блок-сополимеров. Таким образом, указанное Джейлом различие не является принципиальным.

В настоящее время выделяют следующие причины возникновения мезофаз в полимерах:

1. Упорядочение, обусловленное взаимодействием боковых групп (привесков) в полимерных цепях.

Способность к кристаллизации боковых привесков достаточно большой протяжённости не приводит к трёхмерному упорядочению в силу того, что реализации такой трёхмерной упаковки препятствует связь боковых привесков с основной цепью макромолекулы. Гибкость основной цепи позволяет боковым группам принять взаимно упорядоченное состояние, но оно не является предельным, как это было в случае несвязанных боковых групп, а представляет собою термодинамически устойчивое, но не трёхмерное упорядочение. Такие системы могут быть образованы полимерами с удлинёнными алкильными боковыми цепями.

2. Упорядочение, обусловленное взаимодействием одноимённых последовательностей (блоков) в блок-сополимерах.

Взаимная термодинамическая несовместимость разноимённых блоков приводит в определённых условиях к псевдофазовому расслоению этих блоков, которые не являются кинетически независимыми, что и обуславливает несовершенную (не трёхмерную) упорядоченность. Регулярность взаимного размещения агрегатов блоков приводит к образованию своеобразных «суперкристаллов». Подобные структуры не являются кристаллами в обычном смысле слова. Одновременно они отличны и от типичных жидких кристаллов.

3. Упорядочение за счёт жёсткости макромолекул.

Взаимное расположение жёстких макромолекул в расплавах и растворах не может быть беспорядочным, как это типично для полимеров с большой гибкостью цепи. Полимерные

системы с жёсткими макромолекулами самопроизвольно переходят в упорядоченное состояние, которое не достигает трёхмерного порядка, а ограничено одно- или двумерным упорядочением.

Степень одноосного ориентационного порядка в мезоморфном веществе определяется величиной Q с помощью уравнения

$$Q = (3\cos^2\theta - 1)/2, \quad (3.2.1)$$

где θ – угол отклонения продольной оси молекулы от направления преимущественной ориентации (ось жидкого кристалла) при её тепловых вращательных колебаний около этого направления. $\cos^2\theta$ – величина, полученная усреднением по ориентациям всех молекул.

Степень ориентационного порядка во многом определяется гибкостью макромолекулы, мерой которой является сегмент Куна – A . Под сегментом Куна понимают наименьший отрезок цепи макромолекулы, перемещающийся в пространстве в результате теплового движения независимо от соседних аналогичных отрезков. Ниже в таблице приведены значения сегмента Куна и величины внутримолекулярного ориентационного порядка различных полимеров.

Таблица 3.2.1.

Величины Q и A для полимеров разной молекулярной массы

Полимер	A , нм	$M \times 10^{-3}$	Q
поли- γ -бензил-L-глутамат	240	33-330	0.88-0.38
полибутилизотиоцианат	100	15-150	0.76-0.19
полихлоргексизотиоцианат	48	24-240	0.57-0.10
поли-пара-бензамид	110	5.5-55	0.45-0.18
поли-пара-фенилентерефталамид	65	5.5-55	0.46-0.13
поли-пара-амидгидразид	45	5.5-55	0.39-0.09
поли-мета-фениленизофталамид	5	5.9-59	0.1-0.01
ДНК	90	58.3-583	0.72-0.17
лестничный полифениленсилоксан	20	31-310	0.34-0.04
нитрат целлюлозы	23	17.3-173	0.37-0.05
этилцеллюлоза	20	14-140	0.33-0.05
фенилкарбанилат целлюлозы	16	23-230	0.28-0.04
полистирол	2	12-120	0.04-0.004
полиэтилен	2	3.3-33	0.04-0.004
полиметилметакрилат	2	12-120	0.04-0.004

Из таблицы следует, что с увеличением собственной гибкости макромолекул (уменьшением сегмента Куна) и молекулярной массы полимера величина внутримолекулярного ориентационного порядка уменьшается.

Необходимо отметить, что жесткоцепные полимеры переходят в ЖК состояние чаще всего в растворах, чем в расплавах.

Глава 4. Поведение жидкокристаллических систем в магнитном и механическом полях

4.1. Влияние магнитного поля на свойства ЖК - систем

Низкомолекулярные жидкие кристаллы хорошо ориентируются в магнитном и электрическом полях [1 - 3]. В общем случае это объясняется анизотропией диамагнитной восприимчивости $\Delta\chi$ или диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ вдоль и поперёк большой оси молекул. Молекулы ЖК веществ выстраиваются таким образом, чтобы направление с большими значениями χ (или ϵ) оказалось параллельным вектору напряжённости поля [2].

В тонких слоях нематических или холестерических низкомолекулярных жидких кристаллов при воздействии на них постоянного (или переменного) электрического поля часто возникает доменный рисунок. Полимерные жидкие кристаллы в электрическом и магнитном полях, как правило, не образуют чётких доменных структур. Возможно, это связано с большой длиной молекул и высокой вязкостью растворов, затрудняющих процессы массопереноса в таких системах. Однако поведение полимерных ЖК систем в силовых полях ещё недостаточно хорошо исследовано – этими проблемами только-только начинают заниматься. Причём исследованиями подобного рода движет в основном научный интерес, в то время как низкомолекулярные жидкие кристаллы находят широкое практическое применение. На данный момент в литературе больше внимания уделяется холестерическим системам, нематические системы исследуются мало, а что касается смектических структур, то каких-либо данных по ним найти не удалось.

Наибольшего внимания заслужили холестерические структуры, так как ими достаточно легко управлять с помощью магнитного и электрического полей. Ориентация молекул в слоях параллельно внешнему полю приводит к увеличению шага спирали ($2p$), и при некоторой критической напряжённости магнитного (H_c) или электрического (E_c) полей – к разрушению холестерического порядка и превращению его в вынужденный нематический. Т.е. воздействие силового поля на холестерическую спираль носит пороговый характер. Эволюция шага холестерической спирали под воздействием магнитного поля представлена на рис. 4.1.1.

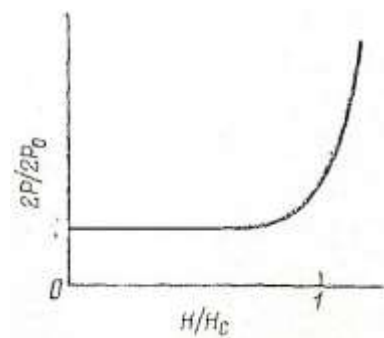


Рис.4.1.1. Эволюция шага холестерической спирали под воздействием магнитного поля (в приведенных переменных).

Согласно теории Де Жена [2], взаимосвязь между шагом холестерической спирали в отсутствие поля ($2p_0$) и H_c выражается следующим образом:

$$H_c = 0.5\pi^2 k_{22} / \Delta\chi^{0.5} \sqrt{2p_0}, \quad (4.1.1)$$

где k_{22} – один из модулей упругости холестерической мезофазы, препятствующий переориентации; $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$. Приведённое уравнение учитывает анизотропию $\Delta\chi$ одной молекулы.

Мольная диамагнитная анизотропия для нематической мезофазы записывается как:

$$\Delta\chi^* = \chi_{\parallel}^* - \chi_{\perp}^* = N_A(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \quad (4.1.2)$$

для холестерической мезофазы

$$\Delta\chi^* = \chi_{\parallel}^* - \chi_{\perp}^* = -0.5(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})S, \quad (4.1.3)$$

где $S = 0.5(3\cos^2\theta - 1)$ – фактор ориентации (θ – усреднённое угловое отклонение молекул в нематическом слое), $\chi_{\parallel}^* - \chi_{\perp}^*$ – относится к оси холестерической спирали.

При таком рассмотрении ориентация молекул протекает в две стадии: вначале оси холестерических спиралей располагаются перпендикулярно вектору напряжённости, а затем уже исчезает азимутальный разворот между плоскостями с образованием ориентированной нематической мезофазы (рис. 4.1.2.).

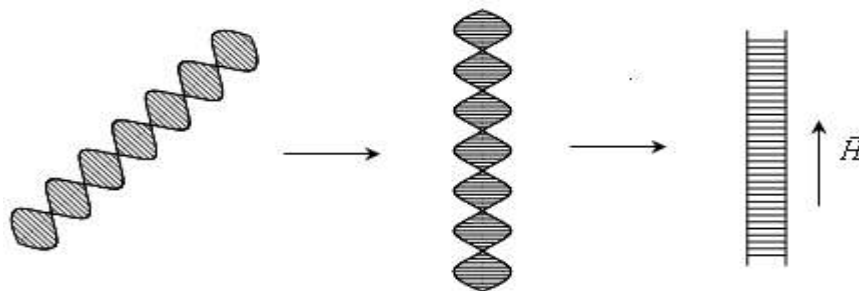


Рис 4.1.2. Ориентационные процессы при нахождении холестерической спирали во внешнем магнитном поле ($H > H_c$).

В работе [4] исследован фазовый переход водной системы поли-N-винилкапролактама (ПВКЛ) после комбинированного электромагнитного воздействия. Электромагнитная обработка исследуемой системы приводит к сжатию температурного диапазона начальной стадии фазового перехода. Это говорит о достаточно сложной динамической картине изменения состояния водно-полимерной системы вблизи $T_{\phi} = 37,5$ °С, которая весьма чувствительна к воздействию комбинированного поля. В таком достаточно устойчивом (квазиравновесном или стационарном) состоянии поведение системы, начиная с T_n и вплоть до T_{ϕ} , наиболее ярко свидетельствует о том, что энергия взаимодействия молекул воды и полимера (свободная энергия гидратации) значительно уменьшается. Этот эффект может быть интерпретирован как усиление межмолекулярной динамической ассоциации между молекулами воды, находящимися вблизи полимера.

В работах [5 - 7] объектами исследования являются растворы фракций ПБГ различной M , а молекулярная упорядоченность характеризуется квадрупольным расщеплением сигнала ЯМР дейтронов, более чувствительным к молекулярной упорядоченности, чем дипольное расщепление ЯМР протонов. Кроме того, для ускорения ориентации ЖК раствора в магнитном поле часть экспериментов проводили при повышенной температуре. Авторы показали, что максимальное расщепление сигнала ЯМР и пропорциональный расщеплению фактор ориентации молекул растворителя наблюдается в растворе низкомолекулярной фракции ($M = 5 \cdot 10^4$). Фракция с меньшей ММ ($\sim 2 \cdot 10^4$) не образует ЖК состояния. Раствору следующей фракции с вдвое более длинными макромолекулами свойственен вдвое меньший фактор молекулярной ориентации. Дальнейший рост M приводит к менее значительному снижению фактора ориентации. Сопоставляемые эксперименты различаются шириной ММР использованных образцов и величиной ориентирующего поля (2,35 и 11,75 Тл). Последнее обстоятельство ответственно, видимо, за большие расщепления сигнала ЯМР протонов в более сильном магнитном поле. Поскольку с ростом M полимера возрастает вязкость его растворов, не исключено, что меньшая упорядоченность растворов высокомолекулярного ПБГ обусловлено незавершённостью процесса ориентации. В таком случае можно рассчитывать, что нагревание в магнитном поле снизит вязкость раствора и ориентация завершится. Однако для исследованных растворов это не произошло. Обратимое снижение величины расщепления сигнала при повышении температуры можно объяснить частичной диссоциацией комплекса полимера с растворителем и снижением доли ориентированных молекул дихлорметана, связанных с макромолекулами. Можно принять,

что в этих экспериментах достигнута предельная равновесная степень ориентации ЖК растворов в магнитном поле для всех исследованных образцов.

Следующей работой по изучению влияния магнитного поля была работа [8], авторы которой сообщают о существенном влиянии раскрутки холестерической спирали и перехода полидомена в монодомен, индуцированного магнитным полем, на температуру изотропизации холестерических полимерных сеток, получаемых в результате облучения быстрыми электронами или γ -лучами плёнок линейного сополимера. В результате приложения магнитного поля (11 Тл) к указанному сополимеру при температурах выше температуры стеклования происходит раскрутка холестерической спирали в полидоменном образце и полидомен-монодоменный переход, фиксируемый по появлению прозрачности в исходно светорассеивающем образце и характерной текстуррентгенограмме. Последняя свидетельствует об образовании индуцированной магнитным полем нематической фазы с преимущественной ориентацией директора вдоль направления приложения поля. Облучение исходных полидоменных холестерических плёнок и плёнок с раскрученными магнитным полем холестерическими спиралями быстрыми электронами или γ -лучами при комнатной температуре (ниже T_c) формирует шитую структуру указанных материалов.

В постоянном магнитном поле [2] с $H=1120$ кА/м за 30 минут достигается полная ориентация ЖК – растворов ПБА в ДМАА с 3 % LiCl и ПФТА в серной кислоте. Конечное состояние регистрируется как визуально (раствор становится прозрачным вдоль силовых линий магнитного поля и непрозрачным поперек этих линий), так и по спектрам ЯМР растворителей. При этом в серной кислоте растворы ПБА молекулярно дисперсны, а в ДМФА – существуют ассоциаты молекул. Ориентация растворов ПБА в магнитном поле протекает путем кооперативного перемещения макромолекул фиксированными объемами, размеры которых составляют несколько десятых мм. Происходит дробление объема раствора на микроцилиндры с осями, перпендикулярными поверхности стекол. Молекулы в цилиндре поворачиваются вдоль поля, что приводит к закручиванию цилиндров. Можно говорить о магнитных доменах в жидких кристаллах ПБА размеров $10^{-2} - 10^{-3}$ см.

Магнитное поле влияет и на поведение жидких кристаллов в механическом поле. Так, Наложение магнитного поля в направлении, перпендикулярном капилляру, увеличивает время истечения ЖК, а продольное поле его уменьшает.

4.2. Влияние механического поля на свойства ЖК систем

Для жидких кристаллов характерно возникновение упорядоченного состояния с образованием видимых в поляризованном свете доменов, обусловленных динамическим воздействием внешнего механического поля [2]. В работе [9] авторами в ходе исследования анизотропного раствора ПБА обнаружено, что после прекращения течения в узком зазоре (0,05-0,2 мм) между прозрачными плоскостями в направлении потока возникает устойчивая доменная структура, наблюдаемая визуально. Ширина полос в поле зрения прибора остается довольно постоянной. Возникновение полос наблюдается как при использовании поверхности из обычного силикатного стекла, так и на поверхности монокристаллов бромистого калия или хлористого натрия, используемых в ИК-спектроскопии.

Рассеяние света на таких образцах дает дифракционную картину с чередованием интенсивностей четных и нечетных порядков при Н-рассеянии. Это эффект качественно аналогичен наблюдаемым картинам рассеяния света растворами поли- γ -бензил-L-глутамата в спирализующем растворителе и по-видимому, присущ именно жидкокристаллическому состоянию. Возникновение доменов в растворах ПБА сопровождается изменением характера анизотропии поглощения полос ИК - спектра полимера в области полос $800-900\text{ см}^{-1}$.

В работе [10] авторами методами рентгеноструктурного анализа и измерения зависимостей напряжение-деформация исследован процесс формирования мономерной сетки «раскрученного» полимерного холестерика под действием механического поля, а также механически индуцированная переориентация ЖК-директора в такой системе. В качестве объекта использован холестеринсодержащий сополимер акрилового типа с цианбифинильными мезогенными фрагментами. Показано, что при деформации сшитых холестерических сополимеров удается реализовать процесс раскрутки холестерической спирали и формировании мономерной индуцированной нематической фазы.

Реологические свойства, в частности вязкостные характеристики низкомолекулярных жидких кристаллов изучены достаточно подробно. Для жидких кристаллов характерна чувствительность вязкости к переходам из одной жидкокристаллической модификации в другую и из анизотропного состояния в изотропное. Как по температурной, так и по концентрационной шкалам изменение вязкости при таких переходах велико и специфично. В общем случае переход из нематической (или холестерической) мезофазы в изотропное состояние сопровождается резким повышением вязкости, тогда как изотропный расплав, жидкого смектического

кристалла имеет более низкую вязкость по сравнению с вязкостью мезофазы [2]. Это хорошо видно из рис. 4.2.1 [2] для этил-п-(4-метоксибензилиденамин)циннамата.

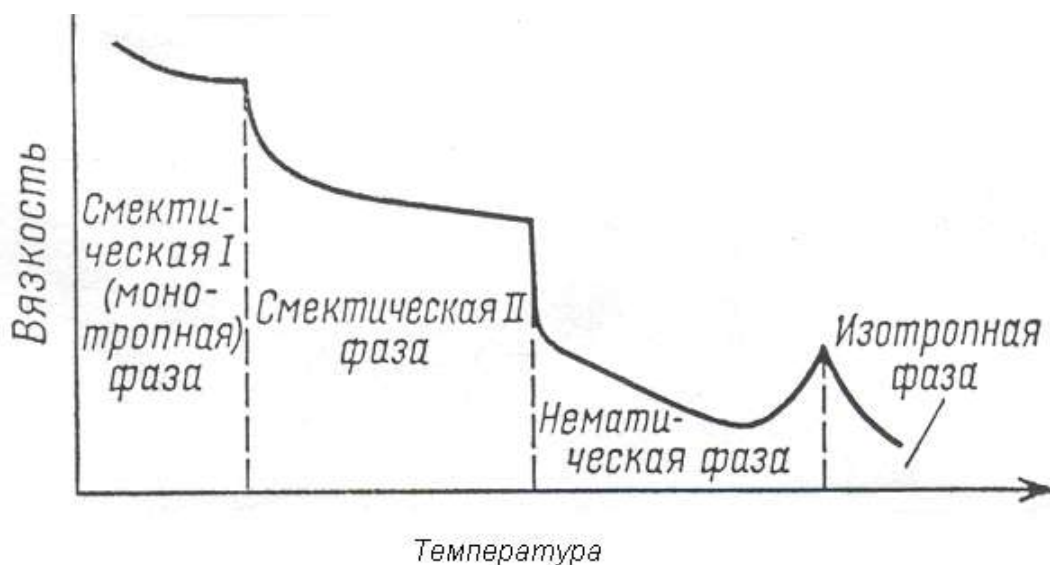


Рис.4.2.1. Зависимость вязкости этил-п-(4-метоксибензилиденамин)- циннамата от температуры.

Это вещество в области низких температур образует две различные смектические мезофазы (одна из них монотропна), при повышении температуры – нематическую мезофазу, а затем изотропный раствор.

Боле высокая (по сравнению с изотропным состоянием) вязкость смектической мезофазы связана не с «послойным» течением (для такого случая, как считает Грей, вязкость должна быть чрезвычайно низкой), а с наложением при деформации сдвига перпендикулярно смектическим плоскостям и дополнительными затратами энергии на их изгиб и разрушение. Причины более низкой вязкости нематической мезофазы, другими словами, существование максимума вязкости в области перехода, до сих пор недостаточно выяснены. Ориентация нематической фазы происходит при гораздо меньших напряжениях, чем ориентация индивидуальных молекул [2]. Различают три различных коэффициента вязкости: когда большие оси молекул параллельны направлению сдвига, перпендикулярны ему и перпендикулярны направлению сдвига и градиенту скорости. Для полимерных ЖК наблюдается «блочное» течение, а не перемещение отдельных молекул. Размер агрегатов уменьшается при течении с ростом скорости сдвига, приводя в пределе к молекулярному диспергированию системы.

Реологическое исследование концентрированных растворов ТАЦ ($MM=1,84 \times 10^5$) в смешанных растворителях $CF_3COOH-CH_2Cl_2$ различного состава при помощи ротационного вискозиметра «Реотест-2» было проведено в работе [11]. Диапазон

исследованных концентраций растворов ТАЦ составляет 4-40 % мас., а температур – 275-330К. Для реологической оценки фазового состояния системы при течении использован подход, изложенный в работе [2]. Он предполагает тождество температур, при которых достигаются экстремумы вязкости на температурной зависимости, температурным границам двухфазной области (области сосуществования изотропной и анизотропной фаз). С использованием реологических проявлений ЖК упорядочения в растворах (наличие предела текучести на кривых течения анизотропных растворов, экстремальный характер температурной и концентрационной зависимостей вязкости) ими получены фазовые диаграммы систем ТАЦ- $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ в условиях сдвиговой деформации. На фазовой диаграмме, представленной на рис. 4.2.2., можно выделить три температурных режима. При $T > 288\text{K}$ области с изотропным и анизотропным состояниями разделяет узкий концентрационный коридор, смещающийся при повышении температуры в сторону более высоких концентраций полимера. При $T < 288\text{K}$ изотропно-анизотропному фазовому расслоению предшествует разделение системы на две изотропные жидкие фазы.[16].

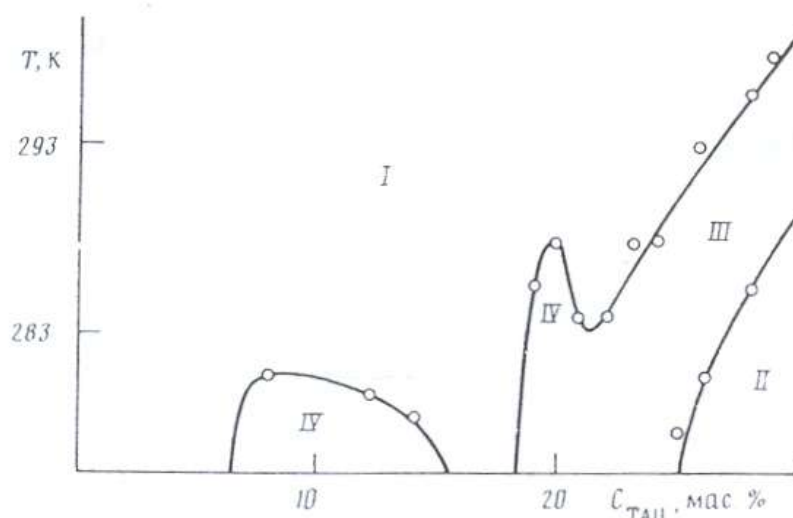


Рис. 4.2.2. Фазовая диаграмма системы ТАЦ- $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ при течении. Содержание дихлорметана в смешанном растворителе 0,67 масс. д., скорость сдвига $1,5 \text{ с}^{-1}$. I-область изотропного состояния, II-жидкокристаллического состояния, III-сосуществование изотропной и жидкокристаллической фаз, IV- сосуществование двух изотропных жидких фаз.

Образование доменов в анизотропных растворах поли-*n*-бензамида под действием механического поля обнаружено в работе [12]. Реологические свойства концентрированных ЖК растворов цианэтилцеллюлозы в трифторуксусной кислоте и её смесях с органическими растворителями изучено в работе [13]. Этому вопросу посвящены также работы [13, 14].

Глава 5.

Феррожидкости: структура и реология.

В последние десять лет наблюдается быстро растущее увеличение числа экспериментальных и теоретических исследований феррожидкостей [1-3]. Интерес к этим системам вызван как растущей областью их применения в современных промышленных и биомедицинских технологиях, так и широким кругом вызывающих и притягивающих чисто научный интерес проблем науки об этих системах. К таким проблемам относятся, например, вопросы о влиянии магнитодипольного взаимодействия частиц и внешнего магнитного поля на структуру, фазовые переходы и реологические свойства феррожидкостей.

Возможность манипулировать при помощи внешнего поля свойствами и поведением феррожидкостей открывает целый ряд возможностей их технического и медицинского применения [4-6]. В частности, магнитовязкий эффект (МВЭ) т.е. увеличение вязкости под действием магнитного поля, представляет очень значительный интерес [7, 8]. Понимание внутренней физической природы МВЭ и других транспортных явлений в феррожидкостях требует изучения влияния магнитного поля и деформирующего течения на динамику этих систем. В очень разбавленных (идеальных) феррожидкостях взаимодействия между магнитными частицами отсутствуют. Обнаруженные во многих экспериментах сильные отличия свойств реальных феррожидкостей от предсказаний идеальных моделей с очевидностью демонстрируют необходимость модификации моделей их динамики, так, чтобы включить в эти модели межчастичные взаимодействия. Также как и в других сложных жидкостях, динамические свойства феррожидкостей сильно зависят от их внутренней структуры, которая, в свою очередь, существенно определяется внешним полем и скоростью их течения. Взаимовлияние структурных и динамических свойств часто рассматривается как ключ к пониманию обнаруженных эффектов в сложных жидкостях [9, 10]. Недавно развитые теории динамики феррожидкостей учитывают неравновесные структуры в этих системах. Так как даже равновесные структуры в этих системах весьма нетривиальны для изучения [11], вначале необходимо рассмотреть некоторые базовые экспериментальные и теоретические результаты, необходимых для построения кинетических теорий.

5.1. Магнитовязкий эффект в идеальных феррожидкостях

Первые экспериментальные демонстрации магнитовязкого эффекта в феррожидкостях [12, 13] в 1969 г. инициировали огромное количество исследований реологических свойств этих систем. Теоретические исследования МВЭ в феррожидкостях можно разделить на макроскопические (феноменологические) теории, опирающиеся на соображения неравновесной термодинамики и мезоскопические динамические теории, использующие методы статистической физики магнитных частиц. Компьютерные исследования обеспечивают дополнительные подходы к пониманию физики внутренних явлений в феррожидкостях, что становится более и более важным в последние годы.

В ранней макроскопической теории МВЭ М.И. Шлиомис [14] предположил, что намагниченность феррожидкости \mathbf{M} определяется не только внешним магнитным полем \mathbf{H} , но и гидродинамическим вихрем $\mathbf{\Omega}$. Предполагая простейший экспоненциальный закон релаксации намагниченности к ее равновесному значению \mathbf{M}_{eq} в поле \mathbf{H} со временем релаксации τ , М.И. Шлиомис сформулировал следующее уравнение феррогидродинамики

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} - \mathbf{\Omega} \times \mathbf{M} = -\frac{\mu_0}{6\eta_s\varphi} [\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}) - \frac{1}{\tau} (\mathbf{M} - \mathbf{M}_{eq})] \quad (5.1.1)$$

Здесь φ – объемная концентрация феррочастиц, η_s – вязкость несущей жидкости, μ_0 – магнитная проницаемость вакуума. М.И. Шлиомис определил время релаксации τ как релаксационное время вращательной броуновской частицы $\tau = 3\eta_s V_p / kT$, где V_p – объем частицы.

Для разбавленных суспензий невзаимодействующих твердых сфер эффективная вязкость η определяется по формуле Эйнштейна $\eta = \eta_s [1 + 2.5\varphi]$ [15]. Приложенное поле блокирует вращение частицы в завихренном гидродинамическом потоке, поэтому для феррожидкостей в правой части этой формулы появляется добавка, называемая *вращательной вязкостью*. Самые общие соображения гидромеханики намагничивающихся жидкостей показывают, что эта вязкость должна иметь вид

$$\eta_r = M_{\perp} H / 4\Omega \quad (5.1.2)$$

где M_{\perp} – компонента намагниченности, перпендикулярная полю \mathbf{H} . В рамках теории [14] эта компонента может быть определена из решения уравнения (5.1.1).

Полученная в этой работе формула для вращательной вязкости феррожидкости имеет вид

$$\eta_r = \frac{3}{2} \eta_s \varphi \frac{\alpha L(\alpha)}{2 + \alpha L(\alpha)}, \quad \alpha = \mu_0 \frac{mH}{kT} \quad (5.1.3)$$

Параметр α равен отношению энергии взаимодействия магнитной частицы с полем H к тепловой энергии системы и называется параметром Ланжевена, $L(x) = \coth(x) - 1/x$ – функция Ланжевена.

5.2. Модель идеальной феррожидкости

Микроскопический подход определения МВЭ, основанный на анализе динамики магнитной частицы в гидродинамическом подходе развивался несколькими авторами [16-18]. В рамках этих подходов феррожидкость рассматривается как суспензия невзаимодействующих броуновских сфер с вмороженными в их тела магнитными диполями. Частицы находятся под влиянием внешнего поля H и гидродинамического течения среды. По-видимому, наиболее точным является приближение эффективного поля, также предложенное М.И. Шлиомисом в работе [18]:

$$\eta_r = \frac{3}{2} \eta_s \varphi \frac{\alpha L^2(\alpha)}{\alpha - L(\alpha)} \quad (5.2.1)$$

Формулы (5.1.1) и (5.1.3), полученные в пренебрежении влиянием скорости течения на вязкость среды приводят к достаточно близким результатам. Однако при учете такого влияния метод эффективного поля [18] приводит к существенно более точным результатам, чем феноменологическая модель [14].

Обе приведенные формулы для вращательной вязкости предсказывают весьма слабый магнитовязкий эффект. Даже для максимально возможной объемной концентрации частиц при их плотной упаковке и в случае бесконечно сильного поля обе формулы дают $\eta_r < 1.1\eta_s$. Таким образом, магнитовязкий эффект в феррожидкостях не может, даже теоретически, превышать 10%.

Модели идеальных феррожидкостей проверялись в ряде лабораторных и компьютерных экспериментов. В рамках их применимости эти модели демонстрируют хорошее согласие с экспериментами [19]. Предсказания этих моделей о зависимости эффективной вязкости от частоты приложенного поля (так называемый эффект

отрицательной вращательной вязкости) также хорошо соответствуют опытам [20-22] с очень разбавленными средами.

Модели идеальных феррожидкостей с невзаимодействующими частицами исследовались в работах [23-37] и до недавних пор доминировали в работах по МВЭ в феррожидкостях.

5.3. Ограниченность моделей идеальных феррожидкостей

В последние годы стали накапливаться экспериментальные данные, показывающие, что модели идеальных феррожидкостей неприменимы для интерпретации экспериментов с реальными коммерческими средами. Так, попытка интерпретации экспериментов [38] на основе этих моделей потребовала гипотезы о нереалистически больших концентрациях магнитных частиц. В экспериментах [39] был обнаружен рост вязкости под влиянием поля намного больший, чем модели идеальных сред в принципе могут предсказать. В экспериментах [40] с кобальтовыми феррожидкостями было обнаружено увеличение вязкости в поле примерно в 100 раз (вместо максимальных 10 процентов, предсказываемых классическими идеальными моделями). Кроме того экспериментально обнаружено сильное уменьшение вязкости с ростом градиента скорости. Идеальные модели не в силах предсказать такое падение вязкости даже в принципе. Сильная анизотропия реологических свойств для ориентаций поля вдоль скорости потока, вдоль ее градиента и вдоль направления ее вихря, обнаруженная в экспериментах [41], также не может быть описана моделями невзаимодействующих магнитных частиц. Необходимо отметить три физических явления, обнаруженных в экспериментах с реальными феррожидкостями, которые качественно противоречат классическим моделям идеальных систем. Это – обнаруженный [42] эффект Вейссенберга, ранее наблюдавшийся только в полимерных и жидкокристаллических средах; зависимость компонент неравновесной намагниченности от симметричной части тензора градиента скорости [43]; индуцированное сдвигом уменьшение степени анизотропии внутренней структуры феррожидкости [44].

5.4. Проблемы в науке о феррожидкостях

Дипольные и стерические взаимодействия частиц способны изменить и обогатить равновесные свойства феррожидкостей. Некоторые авторы, для объяснения наблюдаемой макроскопической анизотропии магнитореологических эффектов постулируют, что частицы феррожидкости обладают существенной анизотропией формы [3, 41, 45]. Однако

для таких гипотез нет достаточного физического обоснования, особенно если учитывать условия синтеза этих частиц.

В работе [46] сильные магнитовязкие эффекты в феррожидкостях и анизотропия её макроскопических свойств объясняется на основе предположения о формировании в феррожидкости цепочечных агрегатов магнитных частиц. В этих агрегатах частицы соединяются по принципу голова-хвост благодаря магнитным силам. Цепочки рассматриваются как прямые, жесткие агрегаты, т.е. их флуктуационная тепловая гибкость игнорируется. Эта упрощенная модель [50] позволила описать целую серию реологических эффектов: Сильный магнитовязкий эффект, существование разности нормальных напряжений, вязкоупругость феррожидкостей, сильно выраженную анизотропию их макроскопических свойств, быстрое падение вязкости с ростом градиента скорости течения, т.е. практически весь качественный набор экспериментально обнаруженных свойств феррожидкостей. В ряде случаев эта модель приводит и к хорошим количественным согласиям с экспериментами. Более подробное обсуждение этой цепочечной модели приведено ниже. Однако до сих пор не удалось развить модель динамических свойств феррожидкостей, которая учитывала бы флуктуационную гибкость цепочек.

В последние годы было проведено довольно много экспериментальных, теоретических и компьютерных исследований равновесной намагниченности и структуры феррожидкостей. Влияние магнитодипольного взаимодействия частиц на равновесную намагниченность было исследовано в рамках нескольких теоретических подходов. Сравнение этих теорий с компьютерными моделями и лабораторными экспериментами демонстрирует вполне удовлетворительную точность этих подходов. Интересную и очень полезную информацию о внутренней структуре феррожидкостей дают эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов [51]. К сожалению, количественная интерпретация этих экспериментов на основе достигнутых теоретических знаний и методов пока затруднена. Количественное сравнение экспериментов по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей в водных растворах очень слабо взаимодействующих частиц с теорией было успешно осуществлено в работе [52].

Существование цепочечных структур в феррожидкостях с сильными магнитодипольными взаимодействиями было ясно продемонстрировано в компьютерных моделях [53]. Необходимо отметить, что в этих экспериментах цепочки были скорее гибкими квазиполимерными агрегатами, чем жесткими стержнями.

Благодаря недавно синтезированным кобальтовым феррожидкостям [51], частицы которых сильно взаимодействуют друг с другом и имеют очень узкий разброс по размерам, теоретическая интерпретация экспериментов по реологии и внутренней структуре феррожидкостей существенно упрощается.

В этих феррожидкостях наблюдался гигантский магнитовязкий эффект, который на несколько десятичных порядков величины превосходит предсказания классических теорий идеальных феррожидкостей. Цепочечная модель способна описать этот эффект, хотя бы по порядку величины. В рамках этой модели также могут быть объяснены экспериментально обнаруженное уменьшение вязкости при увеличении скорости течения и наблюдаемое в экспериментах по малоугловому рассеянию уменьшение внутренней анизотропии феррожидкости при увеличении градиента скорости ее течения [52]. Для достижения этого в модели [52] учитывается, что в условиях гидродинамического течения цепочки, длина которых превосходит некоторую максимальную длину, разрушаются вязкими силами, а потому не могут существовать. Максимально возможная длина цепочки определяется балансом магнитных и вязких сил. С учетом этой модификации цепочечная модель, по-видимому, является лучшей, из известных моделей для описания реологических свойств феррожидкостей с сильно взаимодействующими частицами. Однако были бы очень желательные прямые эксперименты по наблюдению и исследованию цепочечных структур в феррожидкостях, а также развитие экспериментальных методов, позволяющих провести количественное сопоставление теоретических результатов и экспериментов по цепочечным структурам в объемах феррожидкостей.

В последние годы были предприняты значительные усилия для того, чтобы учесть в теоретических моделях феррожидкостей эффекты полидисперсности частиц. Экспериментальные исследования демонстрируют сильное влияние полидисперсности на намагниченность и динамику феррожидкостей [53, 54]. Сильное изменение равновесной намагниченности и структуры системы дипольных частиц при изменении процентного содержания относительно больших и малых частиц было обнаружено в компьютерных моделях [55]. Обобщения цепочечной модели для учета эффектов полидисперсности были выполнены в работах [52, 56], с целью учета межцепочечных взаимодействий – в работе [57].

Цепочечная модель оказывается способной отразить наиболее существенные особенности динамики реальных феррожидкостей с сильно взаимодействующими частицами. Преодоление этих упрощений является очень важной и вызывающей задачей.

Компьютерные исследования, которые до недавних пор также были ограничены слабозаимодействующими системами, также способны оказать существенную помощь в понимании природы динамических свойств феррожидкостей. Для построения более реалистических моделей и компьютерных симуляций необходимо включить в них некоторые важные эффекты, которые до сих пор, ради математического упрощения, игнорировались. Во-первых, необходимо научиться учитывать гидродинамические взаимодействия между частицами и агрегатами (цепочками). Во-вторых, детали короткодействующего стерического отталкивания между частицами могут быть важны для описания структуры и динамики феррожидкостей с сильным межчастичным притяжением. Наконец необходимо разработать методы учета флуктуационной гибкости цепочек и полидисперсности ансамбля магнитных частиц.

Феррожидкости представляют собой коллоидные суспензии ферромагнитных частиц в немагнитной жидкости. Типичный диаметр d ферромагнитной частицы варьируется в интервале 6 – 20 нм. Таким образом, размер этих частиц меньше, чем размер магнитного домена, поэтому каждая такая частичка однодоменна, ее магнитный момент с хорошей степенью точности может считаться постоянным. Наибольшее распространение имеют феррожидкости с магнетитовыми частицами. Как отмечалось выше, в последнее время осуществляется также синтез кобальтовых феррожидкостей. Преимущество последних перед первыми состоит в том, что удастся синтезировать кобальтовые частицы с очень узким распределением по размерам, в то время как магнетитовые среды полидисперсны, часто с очень широким распределением по размерам частиц, что затрудняет интерпретацию экспериментальных результатов и теоретическое прогнозирование поведения магнетитовых феррожидкостей. Вместе с тем намагниченность насыщения кобальта примерно в 3,5 раза больше, чем магнетита, поэтому кобальтовые частицы взаимодействуют сильнее магнетитовых. Как результат, в кобальтовых феррожидкостях наблюдается очень сильный магнитовязкий эффект, существенно более сильный, чем в магнетитовых. Однако кобальтовые феррожидкости дороже магнетитовых.

Поскольку частицы феррожидкостей очень малы, они вовлечены в интенсивное броуновское поступательное и вращательное движение. Поэтому адекватная теория этих систем должна быть основана на методах статистической физики. Также как в стандартных теориях коллоидных систем и других сложных жидкостей [15, 58-62] описание феррожидкостей разумно проводить на мезоскопическом уровне, считая, что внутренняя структура частицы, требуемые ее характеристики известны.

5.5. Модель цепочек

Начиная с ранней работы де Жена и Пинкуса [63], образование цепочек в магнитных и дипольных жидкостях теоретически изучалось во многих работах различных авторов [50, 64-69]. Образование цепочечных кластеров наблюдалось в различных компьютерных экспериментах [53, 70-72]. Обзор результатов компьютерного моделирования равновесной структуры феррожидкостей был сделан в недавней работе [11]. В инверсных феррожидкостях сильные эффекты формирования цепочек микронных диамагнитных частиц, взвешенных в феррожидкости, наблюдались авторами [73]. Наиболее прямые наблюдения цепочек магнитных наночастиц были выполнены экспериментально [74-76] с двумерными монослоями феррожидкостей, подвергнутых максимально возможно быстрому замораживанию при криогенных температурах. Однако стоит отметить, что условия формирования кластеров в двумерных слоях и трехмерных системах, существенно различаются.

По аналогии с суспензиями удлиненных частиц можно ожидать, что появление цепочек должно оказывать сильное влияние на динамические и реологические свойства феррожидкостей [77]. В отличие от суспензий удлиненных частиц, длина цепочек в феррожидкостях является результатом конкуренции между дипольным притяжением частиц и их тепловым броуновским движением, а в неравновесных условиях – еще и гидродинамическим взаимодействием цепочки с несущей жидкостью.

5.6. Структурные превращения

Особенности фазовых переходов типа «газ-жидкость» в феррожидкостях до сих пор являются предметом оживленных дискуссий [11, 78-82]. Может считаться надежно установленным, что при увеличении магнитного поля и/или уменьшения температуры феррожидкости вначале возникают термодинамически устойчивые ансамбли цепочечных агрегатов. [81, 83, 84]. При дальнейшем повышении поля (понижении температуры) формируются массивные плотные фазы магнитных частиц. Вопрос о влиянии цепочек на особенности объемной конденсации частиц изучен очень слабо и является дискуссионным.

Существует точка зрения, что дипольные цепочки способны формировать не плотные жидкоподобные фазы, а сеточные агрегаты, состоящие из цепочечных фрагментов [85]. Подобные сценарии для феррожидкостей разрабатывались в последние годы. В работе [86] было продемонстрировано, что образование цепочек может заблокировать переход газ-жидкость, который мог бы иметь место в системе

индивидуальных частиц. В работе [87], в развитие результатов [86], был предположен новый сценарий фазовых переходов в феррожидкостях, который заключается в том, что слишком длинная цепочка становится конформационно неустойчивой и коллапсирует в плотную глобулу, служащую зародышем новой фазы. Критическое для коллапса число частиц в глобуле было оценено $n_{cr} \sim 50-90$. Реологические свойства феррожидкостей, содержащие плотные глобулы были исследованы в работе [88] и показали возможность очень сильного магнитовязкого эффекта из-за присутствия этих глобул. Необходимо признать, что до сих пор в компьютерных экспериментах не было зафиксировано превращение цепочечных структур в плотные глобулы. Возможно, это связано с ограничениями, существующими в компьютерных экспериментах как на число частиц в системе (в программе), так и на время длительности компьютерного эксперимента. Действительно, цепочки с числом частиц, составляющим несколько десятков, в компьютерных экспериментах практически не наблюдались. В то же время оценки показывают, что появление таких цепочек в системах, для которых выполняется условие термодинамического предела, вполне возможно.

Прямые наблюдения структур в замороженных двумерных слоях [76, 89, 90] также не показали превращения цепочек в плотные фазы. Однако, как упоминалось выше, условия структурных превращений в двумерных системах, скорее всего, существенно другие, чем в трехмерных. Несмотря на то, что в серии экспериментов [87] фазовые превращения с образованием плотных фаз действительно наблюдались, было бы очень важно воспроизвести эти эксперименты с феррожидкостями, свойства которых хорошо известны и могут контролироваться, в которых гарантированно были бы экранированы центральные коллоидные притяжения между частицами. В то же время, желательным было бы развитие компьютерных экспериментов, использующих существенно большее число частиц, чем известные программы.

Таким образом, вопрос о возможности фазовых переходов типа газ-жидкость под действием дипольных сил, несмотря на долгую историю исследования, остается дискуссионным и нуждается в дальнейшем исследовании.

5.7. Псевдокристаллическое упорядочение

В работе [85] высказывалось предположение, что при соответствующих условиях образование кольцевых и сетчатых структур более вероятно, чем образование цепочек. В экспериментах [91-93] по рассеянию рентгеновских лучей в тонких пленках феррожидкостей наблюдались интересные гексагональные структуры частиц.

Корреляционная длина упорядоченности наблюдаемых доменов, индуцированных магнитным полем, была оценена как 4-5 частиц. Гексагональный порядок исчезал после выключения магнитного поля. Более детальное обсуждение этих результатов можно найти в работах [93, 94]. В концентрированной системе идеально ориентированных диполей гексагональный порядок наблюдался экспериментально [95]. Эксперименты [96] со слабо взаимодействующими кобальтово-ферритовыми частицами не обнаружили никаких признаков цепочек или кристаллического порядка в этих системах, в то время как эксперименты [97] могут быть интерпретированы, если предположить сильный эффект образования цепочек. Резюмируя можно отметить, что существующие данные по обнаружению квазикристаллических структур в феррожидкостях во многом расходятся друг с другом, возможность и условия возникновения таких структур изучена очень слабо.

ЛИТЕРАТУРА

Глава 1.

1. Van der Waals G.D. Kontinuitet des gasformigen und flussigen Zustandes / G.D.van der Waals.– Leipzig. - 1899.
2. Алексеев В. Ф. О взаимной растворимости фенола и воды, и амилового спирта и воды / В. Ф. Алексеев // Журн. рус. физ.-хим. о-ва. - 1877. - Т. 9. - С. 208-216.
3. Коновалов Д. П. Критическая область растворов и явления опалесценции / Д. П. Коновалов // Журн. рус. физ.-хим. о-ва. - 1902. - Т. 34. - С. 738-745.
4. Фрэнсис А. Равновесие жидкость-жидкость / А. Фрэнсис. - М. : Химия, 1969. - 238 с.
5. Тагер А. А. Физико - химия полимеров / А. А. Тагер. - М. : Научный мир, 2007. - 576 с.
6. Вшивков С. А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров / С. А. Вшивков. – Свердловск : изд-во УрГУ, 1991. - 100 с.
7. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель / С. П. Папков. - М. : Химия, 1981. - 345 с.
8. Вшивков С. А. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем / С. А. Вшивков, Е. В. Русинова. - Екатеринбург: изд-во УрГУ, 2001. - 172 с.
9. Flory P. J. Phase equilibria in solutions of rod-like particles / P. J. Flory // Proc. Roy. Soc. – 1956. - V. 234. - P. 73-89.
10. Гинзбург Б. М. Построение фазовой диаграммы системы поли-γ-бензил-L-глутамат – диметилформамид во всей области концентраций / Б. М. Гинзбург, А. А. Шепелевский // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. - 1997. - Т. 39, № 11. - С. 1905-1918.
11. Папков С.П. О фазовой диаграмме системы поли-п-бензамид – диметилацетамид / С. П. Папков [и др.]. // Высокомолек. соед. Сер. Б. - 1973. - Т. 15, № 5. - С. 357-360.
12. Вшивков С. А. Фазовые переходы в растворах гидроксипропилцеллюлозы и цианэтилцеллюлозы / С. А. Вшивков, Е. В. Русинова, Л. И. Куценко // Высокомолек. соед. Б. - 2007. - Т. 49. - № 5. - С. 916-919.
13. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы / Дж. В. Гиббс. - М.-Л. : Гостехиздат, 1950. - 492 с.

Глава 2

1. Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов / М. И. Шахпаронов. - М. : Гостехиздат, 1956. - 534 с.
2. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О. Я. Самойлов. - М. : Изд-во Акад. наук СССР, 1957. - 269 с.

3. Nemethy G., Scheraga H. // J. Chem. Phys. 1962. - V. 36. - P. 3982-3991.
4. Голик А. З. Молекулярная структура циклических парафинов (циклогексана и циклооктана) / А. З. Голик, А. Д. Скрышевский, И. И. Адаменко // Украинский физический журнал. - 1969. - Т. 14, № 1. - С. 96-105.
5. Тагер А. А. Физико - химия полимеров / А. А. Тагер. - М. : Научный мир, 2007. - 576 с.
6. Каргин В. А. О растворимости высокомолекулярных соединений / В. А. Каргин, С. П. Папков, З. А. Роговин // Журнал физ. химии. - 1939. - Т. 13, № 2. - С. 206-215.
7. Тагер А. А. Исследование обратимости растворов нитроцеллюлозы, бензилцеллюлозы и желатины. I. / А. А. Тагер, В. А. Каргин // Журнал физ. химии. - 1941. - Т. 15, № 7. - С. 1029-1036.
8. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. - М.-Л. : Изд-во Акад. наук СССР, 1945. - 422 с.
9. Elias H. G. Multimerisation: Assoziation und Aggregation. II. Offene Assoziation / H. G. Elias, H. Lys // Makromolek. Chem. - 1966. - Bd. 96. - S. 64 -73.
10. Моравец Г. Макромолекулы в растворе / Г. Моравец. - М. : Мир, 1967. - 398 с.
11. Пасынский А. Г. Сольватация неэлектролитов и сжимаемость их растворов / А. Г. Пасынский // Журнал физ. химии. - 1946. - Т. 20, № 5. - С. 981-987.
12. Тагер А. А. Ньютоновская вязкость концентрированных растворов полимеров / А. А. Тагер, В. Е. Древаль // Успехи химии. - 1967. - Т. 36, № 6. - С. 888-897.
13. Kratochvil P. Physicochemical study of poly(vinyl chloride) in solution / P. Kratochvil, V. Petrus, F. Munk // Intern. symp. on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965. - P. 1257-1263.
14. Dieu H. A. Etudes des solutions d'alcool polyvinylique / H. A. Dieu // J. Polymer Sci. - 1954. - V. 12, № 3. - P. 417-424.
15. Chang Yen, Morawetz H. // J. Phys. Chem. - 1956. - V. 60, № 6. - P. 782-789.
16. Kuhn W. Einfluss der Bildung loser Molekulaggregate auf die Viskositat der Losungen makromolekularer Stoffe / W. Kuhn, P. Moser // Makromolek. Chem. - 1961. - Bd. 44-46, № 1. - S. 71-79.
17. Колниболотчук Н. К. Эффекты гидродинамического поведения водных растворов поливинилового спирта, термообработанных при высокой температуре / Н. К. Колниболотчук, В. И. Кленин, С. Я. Френкель. - Высокомолекулярные соединения. Сер. А. - 1970. - Т. 10, № 11. - С. 2257-2263.
18. Debye P. Light Scattering by Concentrated Polymer Solutions / P. Debye, A. M. Bueche // J. Chem. Phys. - 1950. - V. 18, № 9. - P. 1423-1431.

19. Benoit H. Conformation du Polystyrene en Solution / H. Benoit, C. Picot // Intern. Symp. Macromolecular Chemistry, Prague, 1965. - P. 3079-1086.
20. Tager A. A. Optic, thermodynamic and Rheologic properties of concentrated solutions of polystyrene and polyisobutylene / A. A. Tager, V. M. Andreeva // Intern. Symp. on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965. - J. Polymer Sci. C. 16.1967. - P. 1145-1151.
21. Meeten G. H. Evidence for aggregation of polystyrene in solution from magnetooptic birefringence / G. H. Meeten // Polymer. - 1974. - V. 15, № 2. - P. 187-192.
22. Каргин В. А. Новый метод прямого наблюдения структуры растворов полимеров в электронном микроскопе / В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев // Докл. Акад. наук СССР. - 1964. - Т. 159, № 6. - С. 885-893.
23. Цветков В. Н. Структура макромолекул в растворах / В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. - М. : Наука, 1964. - 720 с.
24. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров / В. Е. Эскин. - М. : Наука, 1970. - 351 с.
25. Boyer R. F. Critical concentration effects in dilute high polymer solutions / R. F. Boyer, R. S. Spenser // J. Polymer Sci. - 1950. - V. 5, № 2. - P. 375-383.
26. Fixman M. Osmotic pressure and dimensions in moderately concentrated polymer solutions / M. Fixman // J. Polymer Sci. - 1960. - V. 47, № 1. - P. 91-97.
27. Jamakawa I. Concentration dependence of Polymer Chain Configurations in Solution / I. Jamakawa // J. Chem. Phys. - 1961. - V. 34, № 4. - P. 1360-1366.
28. Эскин В. Е. Концентрационная зависимость размеров полимерных клубков в плохих растворителях / В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров // Коллоидный журнал. - 1966. - Т. 28, № 7. - С. 904 - 909.
29. Krigbaum W. R. Direct measurement of Molecular Dimensions in Bulk Polymers / W. R. Krigbaum, R. W. Godwin // J. Chem. Phys. - 1965. - V. 43, № 10. - P. 4523-4529.
30. Benoit H. Dimensions of a flexible polymer chain in the bulk / H. Benoit [etc.]. // Nature. Phys. Sci. - 1973. - V. 245, № 140. - P. 13-21.
31. Flory P. J. Influence of bond angle restrictions on Polymer Elasticity / P. J. Flory, C. A. Hoeve, A. Cifferi // J. Polymer Sci. - 1959. - V. 34, № 2. - P. 337-345.
32. Овчинников Ю. К. Исследование структуры расплавов полимеров электронографическим методом / Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. - 1969. - Т. 11, № 2. - С. 329-336.
33. Панов Ю. Н. Влияние молекулярного веса на характеристики флуктуационных сеток в растворах сополимеров, способных к образованию межцепных водородных связей / Ю. Н.

- Панов, С. Я. Френкель // Высокомолекулярные соединения. А. - 1967. - Т. 9, № 4. - С. 937-942.
34. Каневская Е. А. Влияние добавок на структурную вязкость концентрированных растворов полиметакриловой кислоты / Е. А. Каневская, Ю. С. Липатов, П. Зубов // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. - 1963. - Т. 5, № 4. - С. 587-593.
35. Gillespie T. The use of viscosity data to assess molecular entanglement in dilute polymer Solutions / T. Gillespie // J. Polymer Sci. - 1963. - V. 38, № 1. - P. 31-39.
36. Измайлова В. Н. Структурообразование в белковых системах / В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер. - М. : Наука, 1974. - 262 с.
37. Flory P. J. Phase changes in Proteins and Polypeptids / P. J. Flory // J. Polymer Sci. - 1961. - V. 49, № 1. - P. 105-112.
38. Лирова Б.И. Спектроскопическое исследование растворов полиоксипропилендиола в н-гексане в области фазового расслоения / Б. И. Лирова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. - 1972. - Т. 14, № 2. - С. 265-270.
39. Лирова Б.И. Исследование молекулярных взаимодействий в растворах поливинилового спирта и его низкомолекулярных аналогов по ИК-спектрам поглощения / Б. И. Лирова [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. - 1971. - Т. 15, № 3. - С. 491-496.
40. Kratochvil P. Physicochemical Study of Poly(vinyl chloride) in Solution / P. Kratochvil, V. Petrus, P. Munk // J. Polymer Sci. - 1967. - V. 16, № 8. - P. 1257-1264.
41. Эскин В. Е. О поведении дифильных сополимеров в растворе / В. Е. Эскин, О. З. Короткова // Высокомолекулярные соединения. А. - 1970. - Т. 10, № 11. - С. 2216 - .
42. Тагер А. А. О «хорошем» и «плохом» растворителе полимеров / А. А. Тагер // Успехи химии. - 1958. - Т. 27, № 3. - 481 - 493.
43. Тагер А.А. Влияние природы растворителя на вязкость разбавленных и концентрированных растворов полимеров с различной жесткостью цепи / А. А. Тагер [и др.]. // Высокомолекулярные соединения. А. - 1972. - Т. 14, № 11. - С. 1381-1388.
44. Кобеко П. П. Аморфные вещества / П. П. Кобеко. - М-Л. : Изд-во Акад. наук СССР, 1952. - 432 с.
45. Тагер А. А. Термодинамическая устойчивость систем полимер-растворитель и полимер-полимер / А. А. Тагер // Высокомолекулярные соединения.. А. - 1972. - Т. 14, № 12. - С. 2690-2701.
46. Flory P. J. The Configuration of Real Polymer Chains / P. J. Flory // J. Chem. Phys. - 1949. - V. 17, № 2. - P. 303-312.

47. Delmas G. The Temperature Dependence of Polymer Chain Dimensions and Second Virial Coefficients / G. Delmas, D. Patterson // *Polymer*. - 1966. - V. 7, № 3. - P. 513-519.
48. Kuwahara K. Temperature Dependence of Polymer Chain Dimensions in the Polystyrene-cyclopentane System / K. Kuwahara [etc.]. // *Polymer*. - 1974. - V. 15, № 1. - P. 66-72.
49. Эскин В.Е. Температурный коэффициент невозмущенных размеров макромолекул полидецилакрилата / В.Е. Эскин [и др.]. // *Высокомолекулярные соединения.. Б.* - 1971. - Т. 13, № 3. - С. 257-262.
50. Геворкян А. В. Температурная зависимость невозмущенных размеров молекул статистического сополимера хлоропрена с дихлорбутадиеном в растворах / А. В. Геворкян // *Высокомолекулярные соединения. Б.* - 1971. - Т. 13, № 1. - С. 137-141.
51. Цветков В.Н. Конформационные и оптические свойства полидецилакрилата / В. Н. Цветков [и др.]. // *Высокомолекулярные соединения. А.* - 1972. - Т. 14, № 10. - С. 1737-1743.
52. Bianchi U. Temperature Coefficient of Unperturbed Dimensions from Solution Properties / U. Bianchi // *J. Polymer Sci. A2*. - 1964. - № 11. - P. 3083-3089.
53. Cifferi A. Temperature Coefficient of Unperturbed Polymer Dimensions from Thermoelastic Properties / A. Cifferi // *J. Polymer Sci. A2*. - 1964. - № 11. - P. 3089-3095.
54. Эйзнер Ю. Е. Переход клубок-глобула в гомогенных макромолекулах / Ю. Е. Эйзнер // *Высокомолекулярные соединения. А.* - 1969. - Т. 11, № 3. - С. 364-370.
55. Cuniberti C. Dilute solution behaviour of polymers near the phase separation temperature / C. Cuniberti, U. Bianchi // *Polymer*. - 1974. - V. 15, № 2. - P. 346-352.
56. Cuniberty C. / C. Cuniberty, U. Bianchi.. // *Polymer*. 1974. – V. 15. – N 2. – P. 346 – 351.
57. Поддубный А. Об эффекте ассоциаций макромолекул полибутадиенов в различных растворах / А. Поддубный [и др.] // *Докл. Акад. наук СССР*. - 1963. - Т. 148, № 2. - С. 384-389.
58. Newman C.N., Krigbaum W.R., Carpenter D.H. // *J. Phys. Chem.* - 1963. - V. 60, № 4. - P. 648 - 655.
59. Kuhn W., Moser P., Majer H. // *Helv. Chem. Acta* - 1961. - V. 44, № 4. - P. 770 - 776.
60. Каргин В.А., Бакеев Н.Ф., Факиров С.Х. и др. // *Докл. АН СССР* - 1965. - Т. 165, № 2. - С. 165 - 171.
61. Blundell D. J. A new self-nucleation phenomenon and its application to the growing of polymer crystals from solution / D. J. Blundell, A. Keller, A. J. Kovacs // *J. Polym. Sci.: Polym. Lett.* - 1966. - V. 4, № 3. - P. 481-485.

62. Никонорова Н. И. Влияние термической предистории на кристаллизацию полиэтилена из раствора / Н. И. Никонорова [и др.]. // Высокомолекулярные соединения. А. - 1969. - Т. 11, № 11. - С. 2197-2204.
63. Cuniberti C. Electron microscope investigation of poly(ethylene oxide) supermolecular particles in solution / C. Cuniberti, R. Ferrando // Polymer. - 1972. - V. 13, № 3. - P. 379-385.
64. Cuniberti C. Evidence for aggregation in solutions of poly(ethylene oxide) / C. Cuniberti // Polymer. - 1975. - V. 16, № 3. - P. 306-311.
65. Тагер А. А. Фазовое равновесие, структура и термодинамическая устойчивость растворов кристаллизующихся полимеров / А. А. Тагер, С. А. Вшивков, Н. А. Приданникова // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1979. - Т. 21, №3. - С. 566-572.

Глава 3

1. Тагер А.А. Физико – химия полимеров. / А.А. Тагер. - М.: Научный мир, 2007. -576 с.
2. Папков С.П. Жидкокристаллическое состояние полимеров./ С.П. Папков, В.Г. Куличихин. - М.: Химия, 1977. - 240 с.
3. Сонин А.С. Введение в физику жидких кристаллов. / А.С. Сонин. - М.: Наука, 1983. - 320 с.
4. Жидкие кристаллы /Под ред. С.И. Жданова. - М.: Химия, 1979. – 327 с.
5. Капустин А.П. Экспериментальные методы исследования жидких кристаллов / А.П. Капустин. - М.: Наука, 1978. - 368 с.
6. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. / С.М. Чандрасекар. - М.: Мир, 1980. - 344 с.
7. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. - М.: Химия, 1988. - 416 с.
8. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. А. Блюмштейна. -М.: Мир, 1981. 352 с.
9. Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние целлюлозы и её производных / В.Г. Куличихин, Л.К. Голова // Химия древесины. - 1985. - №3. - С. 9-27.

Глава 4

1. Сонин А.С. Введение в физику жидких кристаллов. / А.С. Сонин. - М.: Наука, 1983. - 320 с.
2. Папков С.П. Жидкокристаллическое состояние полимеров./ С.П. Папков, В.Г. Куличихин. - М.: Химия, 1977. - 240 с.
3. Жидкие кристаллы /Под ред. С.И. Жданова - М.: Химия, 1979. - 327 с.

4. Сибирев А.Л. Влияние комбинированного электромагнитного воздействия на фазовое состояние поли-N-винилкапролактама в водных растворах. / А.Л. Сибирев, Д.В. Ермилов, Н.Б. Козлова // Химия и химическая технология. Иваново. - 2003. -С. 55-59.
5. Селвуд П. Магнетохимия. / П. Селвуд. - М.: Из-во Ин. Лит-ры, 1958. - 457 с.
6. Кольцов А.И. Ориентация жидкокристаллических растворов фракций поли- γ -бензил-L-глутамата различной молекулярной массы в магнитном поле по данным магнитного резонанса дейтронов. / А.И. Кольцов [и другие] // Высокомолек. соед. Б. -1995. - Т.37. - № 10. - С. 1765-1767.
7. Кольцов А.И. Ориентация жидкокристаллических растворов фракций поли- γ -бензил-L-глутамата различной молекулярной массы в магнитном поле./ А.И. Кольцов [и другие] // Высокомолек.соед. А. - 1991. - Т.33.- № 7. - С. 507-509.
8. Отмахова О.А. Особенности термического поведения жидкокристаллических холестерических полимеров, подвергнутых воздействию магнитного поля и γ -облучения. / О.А. Отмахова [и другие] // Высокомолек.соед. Б. - 2002.- Т. 44. - № 8. - С. 1455-1456.
9. Андропов В.В. Динамика ориентации нематического сополимера и его жидкокристаллических смесей с низкомолекулярной добавкой / В.В. Андропов [и другие] // Высокомолек.соед. А. - 2002 . - Т. 44. - №7. - С. 1111 – 1118.
10. Барматов Е.Б. Фазовое состояние и фотооптическое поведение смесей ЖК сополимеров с низкомолекулярными фотохромными добавками, стабилизированных Н-связями / Е.Б. Барматов [и другие] // Высокомолек.соед. А. - 2001. - Т.43. - №3.- С. 468 – 477.
11. Белов С.Ю. Особенности фазового равновесия и конформационного состояния триацетат целлюлозы в смешанных растворителях при течении./ С.Ю. Белов, В.В. Мясоедова // Изв. АН СССР Сер. физ.- 1991. - Т.55. - №9. - С.1789-1793.
12. Платонов В.А. Образование доменов в анизотропных растворах поли-n-бензида под действием механического поля. / В.А. Платонов, О.А. Ханчич. //Высокомолек. соед. Б. - 1975. - Т.17. - №10. - С.726-727.
13. Волкова Л.А.. Жидкокристаллическое состояние концентрированных растворов цианэтилцеллюлозы в трифторуксусной кислоте и её смесях с органическими растворителями. / Л.А. Волкова [и другие] //Высокомолек.соед. - 1986. - Т. 28.- № 1. - С. 27-30.
14. Caroline P.R. Observation of shear-induced nematic-isotropic transition in sidechain liquid crystal polymers. / P.R. Caroline, N. Laurence. // Nature (G.Brit.). - 2001. - V.409. - № 6817. - P. 167-172.

13. Nicole A. Influence of mechanical field of the liquid crystalline to isotropic phase transformation. / A. Nicole, G. Andreas, F. Heino. // Mol. Cryst. and liq. Cryst. - 1999. - V. 330. - P. 431-439.

Глава 5.

1. Odenbach. S. Recent progress in magnetic fluid research. / S. Odenbach. // J. Phys. Condens. Matter. – 2004. – V. 16. - P. 1135 -1150.
2. Odenbach S. Ferrofluids. Magnetically Controllable Fluids and Their Applications / S. Odenbach. // Lecture Notes in Phys. Springer, Berlin – 2002. - V. 594.
3. Blums E. Magnetic Fluids. / E. Blums, A. Cebers, M.M. Maiorov. // 1997. Gruyter, Berlin.
4. Berkovsky B. Magnetic Fluids and Applications Handbook./ B. Berkovsky, V. Bashtovoy. - Begell House, New York, 1996.
5. Scherer C. Ferrofluids: Properties and applications./ C. Scherer, A.M.F. Neto. // Braz. J. Phys. A. – 2005. – V. 35. – P. 718-727.
6. Raj K. Advances in ferrofluid technology. / K. Raj, B. Moskowitz, R. Casciari. // J. Magn. Magn. Mater. 1995. – V. 149. – P. 174-180.
7. Odenbach S. Magnetoviscous and viscoelastic effects in ferrofluids. / S. Odenbach. // Int. J. Mod. Phys. B. – 2000. – V. 14, № 16. – P. 1615-1631.
8. Odenbach S. Magnetoviscous Effects in Ferrofluids / S. Odenbach // Lecture Notes in Phys Springer, Berlin. - 2002. - V. 71.
9. Larson R.G. The structure and rheology of complex fluids./ R.G. Larson. - Oxford University Press, New York, 1999.
10. Hess S. Flow properties and structure of anisotropic fluids studied by nonequilibrium molecular dynamics, and flow properties of other complex fluids: polymeric liquids, ferrofluids and magneto-rheological fluids. / S. Hess // In: Parisi P.(eds.) / P. Parisi, C. Zannoni. // Advances in the computer simulation of liquid-crystals. – Kluwer, Dordrecht. - 2000.- P. 189-233.
11. Holm C. The structure of ferrofluids: A status report. / C. Holm, J.J. Weis. // Curr. Opin. Colloid Interface Sci.- 2005. – V. 10. – P. 133-140.
12. Rosensweig R.E. Viscosity of magnetic fluid in a magnetic field. / R.E. Rosensweig, R. Kaiser, G. Miskolczy. // J. Colloid Interface Sci. – 1969. – V. 24. – N 4. – P. 680 - 686.
13. McTague J.P. Magnetoviscosity of magnetic colloids./ J.P. McTague.//J. Chem. Phys. – 1969. – V. 51. – P. 133-136.

14. Shliomis M.I. Effective viscosity of magnetic suspensions. / M.I. Shliomis. //Sov. Phys. JETP – 1972. – V. 34. – N 6. – P. 1291 – 1294.
15. Dhont J.K.G. An introduction to dynamics of colloids. Studies in interface science./ J.K.G. Dhont. // Elsevier, Amsterdam. – 1996.
16. Brenner H. Rheology of a dilute suspension of dipolar spherical particles in an external field: II Effect of rotary Brownian motion. /H. Brenner, J. Weissman // J. Colloid Interface Sci. – 1972. – V. 41. – P. 499-531.
17. Levi A.C. Magnetoviscosity of colloidal suspensions./ A.C. Levi, R.F. Hobson, F.R. McCourt. // Canad. J. Phys.- 1973. – V. 51. – P. 180 – 187.
18. Martsenyuk M.A. On the kinetics of magnetization of suspension of ferromagnetic particles. / M.A. Martsenyuk, Yu.L. Raikher, M.I. Shliomis. // Sov. Phys. JETP – 1974. – V. 38. – N 2. – P. 413-416.
19. Embs J. Measuring the rotational viscosity of ferrofluids without shear flow. / J. Embs, H.W. Muller, C. Wagner, K. Knorr, M. Lucke. // Phys. Rev. - E - 2000. – V. 61. N 3. P. 2196-2199.
20. Bacri J.C. "Negative viscosity" effect in a magnetic fluid. / J.C. Bacri, R. Perzynski, M.I. Shliomis, G.I. Burde. // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 75. – P. 2128 – 2133.
21. Rosensweig R.E. "Negative viscosity" in a magnetic fluid./ R.E. Rosensweig.// Science – 1996. – V. 271. – N 5249. – P. 614 – 620.
22. Shliomis M.L. Experimental investigations of magnetic fluids. / M.L. Shliomis, Yu.L. Raikher. // IEEE Trans. Mag. – 1980. – V. 16, № 2. – P. 237-250.
23. Perez-Madrid A. Friction, diffusion and Brownian motion in suspensions of dipolar particles. / A. Perez-Madrid, J.M. Rubi. // Physica A. – 1985. – V. 132. – P. 438 – 446.
24. Rubi J.M. On transport coefficients and relaxation phenomena in ferrofluids. I Viscoelastic behaviour and relaxation. / J.M. Rubi, A. Perez-Madrid, C. Saluefia.// Physica. A. – 1990. – V. 163. – P. 791 – 796.
25. Salueia C. On transport coefficients and relaxation phenomena in ferrofluids. II Effect of an external flow. / C. Salueia, A. Perez-Madrid, J.M. Rubi. // Physica. A. – 1990. – V. 169. – P. 375 – 381.
26. Miguel M.C. On the dynamics of ferromagnetic particles in a magnetic field. / M.C. Miguel, J. Bonet Avalos, A. Perez-Madrid, J.M. Rubi. // Physica. A. – 1993. – V. 193. – P. 359 – 366.
27. Felderhof B.U. Hydrodynamics of magnetic and dielectric fluids in interaction with the electromagnetic field. / B.U. Felderhof, H.J. Kroh. // J. Chem. Phys. – 1990. – V. 110. – P. 7403-7411.

28. Doi M. Frequency dependent susceptibility of ferrofluids under an orthogonal bias field. / M. Doi, H. See. // J. Phys. Soc. Japan – 1992. – V. 61. – N 6. – P. 2090-2098.
29. Rubi J.M. Transport phenomena in ferrofluids. / J.M. Rubi, M.C. Miguel. // Physica. A. – 1993. – V. 194. – P. 209-217.
30. Raikher Yu.L. The effective field method in the orientational kinetics of magnetic fluids. / Yu.L. Raikher, M.I. Shliomis. // Adv. Chem. Phys. – 1994. – V. 87. – P. 595 – 602.
31. Waldron J.T. Rotational Brownian motion and dielectric relaxation of polar molecules subjected to constant bias field: Exact solution. / J.N. Waldron, Yu.P. Kalmykov, W.T. Coffey. // Phys. Rev. E - 1994.- V. 49. N 5. – P. 3976-3989.
32. Almog Y. Rheology of dilute suspensions of Brownian dipolar axisymmetric particles. / Y. Almog, I. Frankel. // J. Fluid Mech. – 1998. – V. 366. – P. 289-310.
33. Perez-Madrid, A. A mesoscopic approach to the 'negative' viscosity effect in ferrofluids. / A. Perez-Madrid, T. Alarcon, J.M.G. Vilar, J.M. Rubi. // Physica. A. – 1999. – V. 270, № 3-4. - P. 403-412.
34. Felderhof B.U. Steady state magnetoviscosity of a dilute ferrofluid. / B.U. Felderhof. // Magnetohydrodynamics. – 2000. – V. 36. – P. 396-401.
35. Felderhof B.U. Magnetoviscosity and relaxation of ferrofluids. / B.U. Felderhof. // Phys. Rev. E - 2000. – V. 62. – N 3. – P. 3848-3854.
36. Shliomis M.I. Ferrohydrodynamics: Testing a third magnetization equation. / M.I. Shliomis. // Phys. Rev. E. – 2001. – V. 64. P. 605-610.
37. Ilg P. Orientational order parameters and magnetoviscosity of dilute ferrofluids. / P. Ilg, M. Kruger, S. Hess. // J. Chem. Phys. – 2002. – V. 116. – № 20. – P. 9078-9088.
38. Zeuner, A. Experiments on negative and positive magnetoviscosity in an alternating magnetic field. / A. Zeuner, R. Richter, I. Rehberg. // Phys. Rev. E. – 1994. – V. 58. - P. 6287-6293.
39. Ambacher O. Rotational viscosity in ferrofluids. / O. Ambacher, S. Odenbach, K. Stierstadt. // Z. Phys. B. Condo Mat. – 1992. – V. 86. - P. 29-32.
40. Pop L.M. Investigation of the microstructure of ferrofluids under the influence of a magnetic field and shear flow. / L.M. Pop. - PhD thesis, University Bremen, 2006.
41. Grants A. Rheological properties of magnetite magnetic fluid. / A.Grants, A. Irbitis, G. Kronkalns, M.M. Maiorov. // J. Magn. Magn. Mater. – 1990. – V. 85. - P. 129-132.
42. Odenbach S. Investigation of the Weissenberg effect in suspensions of magnetic nanoparticles. / S. Odenbach, T. Rylewicz, H. Rath. // Phys. Fluids – 1999. – V. 11. – P. 2901 – 2907.

43. Odenbach S. Stationary off-equilibrium magnetization in ferrofluids under rotational and elongational flow. / S. Odenbach, H.W. Muller. // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 89, № 3. – P. 3720 – 3725.
44. Pop L.M. Microstructure and rheology of ferrofluids. / L.M. Pop, S. Odenbach, A. Wiedenmann, N. Matoussevitch, H. Bonnemann. // *J. Magn. Magn. Mater.* - 2005. – V. 289. – P. 303-306.
45. Brancher J.P.: Study of the constant magnetization in ferrofluid flows. / J.P. Brancher. // *C. R. Acad. Sci. Ser. Paris. B* – 1980. – V. 290, № 20. - P. 457-459.
46. Zubarev, A.Yu. Theory of physical properties of magnetic liquids with chain aggregates./ A.Yu. Zubarev, L.Yu. Iskakova. // *JETP* – 1995. – V. 80. – N 5. – P. 857-866.
47. Morozov K.I. Ferrofluids: flexibility of magnetic particle chains./ K.I. Morozov, M.I. Shliomis. *J. Phys. Condens. Matter.* – 2004. – V. 16. – P. 3807-3818.
48. Wiedenmann A.: Magnetic and crystalline nanostructures in ferrofluids as probed by small angle neutron scattering. / A. Wiedenmann. // In: Odenbach, S., (ed.) *Ferrofluids. Magnetically Controllable Fluids and Their Applications in Lecture Notes in Physics* Springer, Berlin. - 2002. - № 594. –P. 33-58.
49. Robert, A. Structure and dynamics of electrostatically interacting magnetic nanoparticles in suspension. / A. Robert, J. Wagner, T. Autenrieth, W. Hartl, G. Grubel. // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 122. – P. 847-855.
50. Wang Z. Molecular dynamics study on the equilibrium magnetization properties and structure of ferrofluids. / Z. Wang, C. Holm, H.W. Muller. // *Phys. Rev. E* – 2002. – V. 66. - P. 021405.
51. Boennemann H. A size-selective synthesis of 'air stable colloidal magnetic cobalt nanoparticles. / H. Boennemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Waldofner, N. Palina, H. Modrow // *Inorg. Chim. Acta.* – 2003. – V. 350. – P. 617-624.
52. Zubarev A.Yu. Towards a theory of dynamical properties of polydisperse magnetic fluids: Effect of chain-like aggregates. / A.Yu. Zubarev, J. Fleischer, S. Odenbach. // *Physica. A.* - 2005. – V. 358. – P. 475-491.
53. Thurm S. Particle size distribution as key parameter for the flow behaviour of ferrofluids./ S. Thurm, S. Odenbach. // *Phys. Fluids.* - 2003. – V. 15. – N 6. P. 1658-1664.
54. Saldivar-Guerrero R. Viscoelasticity of monoand polydisperse inverse ferrofluids./ R. Saldivar-Guerrero, R. Richter, I. Rehberg, N. Aksel, L. Heymann, L. // *O.S.J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. – 084907.

55. Wang Z. Structure and magnetic properties of polydisperse ferrofluids: A molecular dynamics study. / Z. Wang, C. Holm. // *Phys. Rev. E*. – 2003. – V. 68. – P. 041401.
56. Zubarev A.Yu. Chain-like structure in polydisperse ferrofluids. / A.Yu. Zubarev, L.Yu. Iskakova // *Physica. A*. – 2004. – V. 335. – P. 314-324.
57. Iskakova L.Yu. Effect of interaction between chains on their size distribution: Strong magnetic field. / L.Yu. Iskakova., A.Yu. Zubarev // *Phys. Rev. E*. – 2002. – V. 66. – N 4. – 041405..
58. Russel W.B. Colloidal Dispersions. / W.B. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter. // Cambridge University Press, Cambridge - 1992.
59. Kroger M. Simple models for complex nonequilibrium fluids./ M. Kroger. // *Phys. Rep.* – 2004. – V. 390. – N 6. – P. 453-551.
60. Doi M. The Theory of Polymer Dynamics. / M. Doi, S.F. Edwards // Oxford University Press, Oxford -1986.
61. Bird RB. Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. 2, Kinetic Theory. / R.B. Bird, C.F. Curtiss, R.C. Armstrong, O. Hassager. // Wiley, New York, second edition - 1987.
62. Kroger M. Models for Polymeric and Anisotropic Liquids / M. Kroger. // *Lecture Notes in Physics*. Springer, Berlin – 2005. – V. 675.
63. de Gennes P.G. Pair correlations in a ferromagnetic colloid. / P.G. de Gennes, P.A. Pincus. // *Phys. Kondens. Mater.* – 1970. – V. 11. – P. 189-198.
64. Jordan P.C. Association phenomena in a ferromagnetic colloid./ P.C. Jordan. //: *Molec. Phys.* – 1973. – V. 25. N 24. – P. 961-973.
65. Jordan P.C. Field dependent chain formation by ferromagnetic colloids. / P.C. Jordan. // *Molec. Phys.* – 1979. – V. 38. N 3. P. 769-780.
66. Zhang H. Field-induced forces in colloidal particle chains./ H. Zhang, M. Widom. // *Phys. Rev. E* . – 1995. – V. 51. N 3. – P. 2099-2103.
67. Osipov M.A. Structure of strongly dipolar fluids at low densities./ M.A. Osipov, P.I.C. Teixeira, M.M. Telo da Gama. // *Phys. Rev. E* . – 1996. – V. 54. – P. 2597-2609.
68. Tavares J.M. Strongly dipolar fluids at low densities compared to living polymers. / J.M. Tavares, J.J. Weis, M.M. Telo da Gama. // *Phys. Rev. E*. – 1999.- V. 59. – P. 4388-4395.
69. Perez-Castillo I. Chaining in magnetic colloids in the presence of flow./ I. Perez-Castillo, A. Perez-Madrid, J.M. Rubi, G.J. Bossis. // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 113. – P. 6443 – 6470.
70. Tavares J.M. Quasi-two-dimensional dipolar fluid at low densities: Monte Carlo simulations and theory / J.M. Tavares, J.J. Weis, M.M. Telo da Gama. // *Phys. Rev. E* – 2002. – V. 65. – 061201.

71. Morimoto H. Cluster structures and cluster-cluster aggregates in a two-dimensional ferromagnetic colloidal system / H. Morimoto, T.J. Maekawa. // *Phys. A. Math. Gen.* – 2000. – V. 33. – P. 247-258.
72. Hess S. A comparison of molecular dynamics and analytic calculations of correlations in an aligned ferrofluid / S. Hess, J.B. Hayter, R. Pynn // *Molec. Phys.* – 1985. – V. 43. – P. 1527.
73. Saldivar-Guerrero R. Solid to liquid transition of inverse ferrofluids under the shear / R. Saldivar-Guerrero, R. Richter, I. Rehberg. // *Magnetohydrodynamics* – 2005. – V. 41, № 4. – P. 3-7.
74. Butter K. Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy / K. Butter, P.H. Bomans, P.M. Frederik // *Nat. Mater.* – 2003. – № 2. – P. 88-91.
75. Donselaar L.N. Visualisation of particle association in magnetic fluids in zero-field / L.N. Donselaar, P.M. Frederik, P. Bomans // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – V. 201. – P. 58-61.
76. Butter K. Direct observation of dipolar chains in ferrofluids in zero field using cryogenic electron microscopy / K. Butter, P.H. Bomans, P.M. Frederik // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2003. – V. 15. – P. 1451-1470.
77. Hess, S. Transport phenomena in anisotropic fluids and liquid crystals / S. Hess // *J. Non-Equilib. Thermodyn.* – 1986. – V. 11. – P. 175-193.
78. Huke B. Magnetic properties of colloidal suspensions of interacting magnetic particles. / B. Huke, M. Lucke. // *Rep. Prog. Phys.* – 2004. – V. 67. – P. 1731-1768.
79. Klapp S.H.L. Dipolar fluids under external perturbations / S.H.L. Klapp // *J. Phys. Condens. Matter* – 2005. – V. 17. – P. 525-550.
80. Levin Y. Criticality in strongly correlated fluids / Y. Levin // *J. Phys. Condens. Matter* – 2002. – V. 14. – P. 2303-2308.
81. Levin Y. What happened to the gas-liquid transition in the system of dipolar hard spheres? / Y. Levin // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 83. – P. 1159-1162.
82. Zhang H. Global phase diagrams for dipolar fluids / H. Zhang, M. Widom // *Phys. Rev. E.* – 1994. – V. 49. – P. 3591-3593.
83. ten Wolde P.R. Chain formation in homogeneous gas-liquid nucleation of polar fluids. / P.R. ten Wolde, D.W. Oxtoby, D. Frenkel. // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 111. – N 10. – P. 4762-4773.
84. van Leeuwen M.E. What makes a polar liquid a liquid? / M.E. van Leeuwen, B. Smit. // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 71. – P. 3991-3994.
85. Tlusty T. Defect-induced phase separation in dipolar fluids./ T. Tlusty, S.A. Safran. // *Science.* – 2000. – V. 290. – P. 1328-1331.

86. Zubarev A.Yu. Theory of structural transformations in ferrofluids: chains and 'gas-liquid' transition. / A.Yu. Zubarev, L.Yu. Iskakova. // *Phys. Rev. E*. – 2002. – V. 65. – 061406.
87. Zubarev A.Yu. Condensation phase transition in ferrofluids. / A.Yu. Zubarev, L.Yu. Iskakova. // *Physica. A*. – 2004. – V. 335. – P. 325-338.
88. Zubarev A.Yu. To the theory of rheological properties of ferrofluids: influence of drop-like aggregates. / A.Yu. Zubarev, L.Yu. Iskakova // *Physica. A*. – 2004. – V. 343. – P. 65-80.
89. Klokkenburg M. Quantitative real-space analysis of self-assembled structures of magnetic dipolar colloids / M. Klokkenburg, R.P.A. Dullens, W.K. Kegel // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96. – P. 037203
90. Klokkenburg M. Direct imaging of zero-field dipolar structures in colloidal dispersions of synthetic magnetite. / M. Klokkenburg [at al] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 16706-16707.
91. Hong C.-Y. Ordered structures in Fe_3O_4 kerosene-based ferrofluids. / C.-Y. Hong [at al] // *J. Appl. Phys.* – 1997.- V. 81. – N 8. – P. 234 – 241.
92. Lalatonne Y. Van der waals versus dipolar forces controlling mesoscopic organizations of magnetic nanocrystals. / Y. Lalatonne, J. Richardi, M.P. Pileni. // *Nat. Mater.* – 2004. – V. 3. – P. 121-125.
93. Wiedenmann A. Field-induced pseudocrystalline ordering in concentrated ferrofluids. / A. Wiedenmann, A. Hoell, M. Kammel, P. Boesecke. // *Phys. Rev. E*. – 2003. – V. 68. – P. 031203.
94. Wiedenmann A. Polarized SANS for probing magnetic nanostructures. / A. Wiedenmann. // *Physica. B*. – 2005.- V. 356. P. 246-253.
95. Hess S. Structure and dynamics of oriented ferrofluids. / S. Hess. // In: Safran, S.A., Clark, N.A., (eds.) *Physics of complex and supramolecular fluids* pp. Wiley-Interscience, New York. – 1987. - P. 631-642.
96. Hoell A. Anisotropy of the structure factor of magnetic fluids under a field probed by small-angle neutron scattering. / A. Hoell, A. Wiedenmann, U. Heyen, D. Schuler. // *Phys. Rev.* – 2002. – P. 031403.
97. Hoell A. Nanostructure and field-induced arrangement of magnetosomes studied by SANS POL. / A. Hoell, A. Wiedenmann, U. Heyen, D. Schuler. // *Physica. B*. – 2004. – V. 350. – P. 309-313.

Сокращения и условные обозначения

Глава 1

ВКТР – верхняя критическая температура растворения

КТР – критическая температура растворения

НКТР – нижняя критическая температура растворения

T_f – температура фазового разделения

μ_i – химический потенциал i -го компонента

x_i – мольная доля i -го компонента

ΔG – энергия Гиббса образования раствора

A_2 – второй вириальный коэффициент

θ - тэта – температура

χ - термодинамический параметр парного взаимодействия Флори – Хаггинса

M – молекулярная масса полимера

τ – индукционный период образования зародышей

ϕ_2^* - критическая объёмная доля полимера

x – степень асимметрии молекулы

β – коэффициент изотермической сжимаемости

α - коэффициент термического расширения

Глава 2

T_f - температура фазового разделения

M_1 – масса молекулы

M_2 – масса димера

M_n – масса n -мера

ПЭО – полиэтиленоксид

ДМСО – диметилсульфоксид

ВКТР – верхняя критическая температура растворения

НКТР – нижняя критическая температура растворения

Глава 3

ЖК – жидкокристаллический

ПАА - n -азоксианизол

ТК - твердый кристалл

ИЖ - изотропная жидкость

СЖК – смектический жидкий кристалл

НЖК – нематический жидкий кристалл

θ – угол отклонения продольной оси молекулы от направления преимущественной ориентации (ось жидкого кристалла)

A - сегмент Куна

Q - степень одноосного ориентационного порядка в мезоморфном веществе

Глава 4

H_c - критическая напряжённость магнитного поля

E_c - критическая напряжённость электрического поля

k_{22} –модуль упругости холестерической мезофазы, препятствующий переориентации;

$\Delta\chi$ – анизотропия диамагнитной восприимчивости

H – напряженность магнитного поля

T_ϕ – температура фазового перехода

M – молекулярная масса полимера

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ЖК – жидкокристаллический

ПБГ – поли- γ -бензил-L-глутамат

Tл – тесла

ПБА – поли- p -бензамид

Глава 5

МВЭ – магнитовязкий эффект

H – напряжённость магнитного поля

Ω – величина гидродинамического вихря.

M – намагничённость; масса частицы

M_{eq} – равновесная намагничённость

τ – время релаксации магнитного момента частицы

ϕ – объёмная концентрация частиц

η – вязкость

η_s – вязкость несущей жидкости

μ_0 – магнитная проницаемость вакуума

μ – магнитная проницаемость среды

k – постоянная Больцмана

T – абсолютная температура

V_p – объем феррочастицы

$L(x) = \text{cth}(x) - 1/x$ – функция Ланжевена

2. ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ВАРИАНТА НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Как следует из глав 1 – 4, существуют три типа фазовых переходов в бинарных и многокомпонентных системах: аморфные (жидкостные), кристаллические и жидко – кристаллические. Системы с этими типами фазовых переходов описываются различными фазовыми диаграммами, которые построены для большого числа растворов и смесей как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных веществ (полимеров).

Имеются сведения о структуре растворов аморфных полимеров, которые позволяют представить в первом приближении процесс самоорганизации с увеличением концентрации или при приближении к области фазового перехода: образование супрамолекулярных частиц из наноразмерных макромолекул с последующей их ассоциацией, приводящей к фазовому переходу и образованию частиц новой фазы микронных размеров. Таких данных для систем с кристаллическим разделением фаз существенно меньше. А для систем с жидкокристаллическими переходами такие сведения отсутствуют.

В настоящее время установлено, что механическое поле оказывает значительное воздействие как на процессы самоорганизации наноразмерных молекул в растворах, так и на вид фазовых диаграмм. Это обнаружено для растворов аморфных и кристаллических полимеров. Однако сведения о влиянии механического и, в особенности, магнитного полей на самосборку молекул в жидкокристаллических наносистемах малочисленны, а данные о влиянии этих полей на фазовые диаграммы таких систем практически отсутствуют.

Из главы 5 следует, что за последние годы достигнут существенный прогресс в понимании структуры и реологии феррожидкостей. Разработана методика синтеза нового типа магнитных жидкостей – кобальтовых феррожидкостей, которые имеют хорошо определенные размеры и форму частиц, узкое распределение по их размерам, что существенно облегчает интерпретацию экспериментальных результатов. Эти образцы позволяют изучать их физические свойства, влияние на них стерических и магнитных взаимодействий частиц. При размере частиц около 10 нм кобальтовые феррожидкости с объемной концентрацией около 0.35 % демонстрируют гигантский магнитовязкий эффект: под влиянием поля вязкость этих систем увеличивается почти в 100 раз, что на 3-4 десятичных порядка величины больше предсказаний классических теорий невзаимодействующих частиц! Синтезированные в последние годы композиции

магнитореологических суспензий (МРС, взвесей микронных намагничивающихся частиц в жидкой среде) и феррожидкостей демонстрируют сильный магнитореологический эффект, типичный для магнитореологических суспензий и высокую седиментационную устойчивость, которой обычные МРС не обладают. Это открывает новые перспективы практического применения магнитных суспензий, но требует накопления новых экспериментальных данных о влиянии магнитного поля на реологические свойства таких систем.

3. ПЛАН ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Разработка методик получения нано- и супрамолекулярных жидкокристаллических систем на основе эфиров целлюлозы.
2. Построение фазовых диаграмм систем эфиры целлюлозы – растворители, анализ влияния молекулярной массы и химического строения полимеров, полярности растворителей на фазовые ЖК переходы.
3. Построение фазовых диаграмм систем эфиры целлюлозы – растворители в магнитном поле. Анализ влияния напряженности магнитного поля на фазовые ЖК переходы. Исследование влияния магнитного поля на структуру ЖК растворов производных целлюлозы.

При выполнении экспериментальной части работы планируется использование следующего лабораторного оборудования:

- поляризационного микроскопа Olympus BX 51;
- поляризационно-фотоэлектрическая установка;
- электромагнит ФП-1.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ I ЭТАПА

СОДЕРЖАНИЕ

1. Объекты исследования
2. Методика приготовления наносистем на основе эфиров целлюлозы
3. Методики исследования фазовых переходов и фазовые диаграммы растворов эфиров целлюлозы в отсутствие магнитного поля. Анализ влияния молекулярной массы полимера и природы растворителя на положение пограничных кривых.
4. Методики исследования фазовых переходов и фазовые диаграммы растворов эфиров целлюлозы в магнитном поле
5. Анализ влияния напряженности магнитного поля на фазовые ЖК переходы
6. Энергия, запасаемая растворами эфиров целлюлозы в магнитном поле

Выводы

Литература

Сокращения и условные обозначения

1. Объекты исследования

Полимеры.

Гидроксипропилцеллюлоза производства фирмы «Hercules» (США), степень замещения (СЗ) 3 $M_w=0.95 \times 10^5$ (ГПЦ-1), $M_w=1.4 \times 10^5$ (ГПЦ-2), $M_w=1.15 \times 10^6$ (ГПЦ-3). Структурная формула приведена на рис. 1.1.

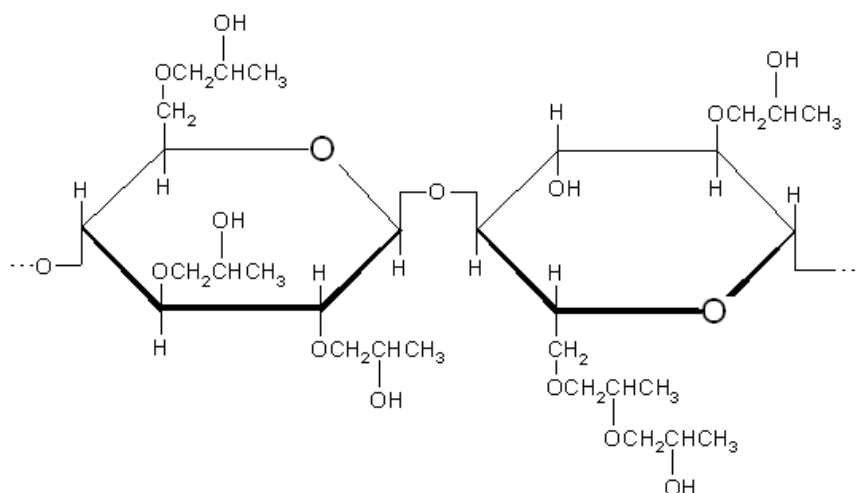


Рис. 1.1. Структурная формула гидроксипропилцеллюлозы. СЗ=3.

Цианэтилцеллюлоза (ЦЭЦ) ($M_w=0.90 \times 10^5$ СЗ= 2,6) предоставлена Институтом высокомолекулярных соединений РАН (г. Санкт-Петербург). Структурная формула приведена на рис. 1.2.

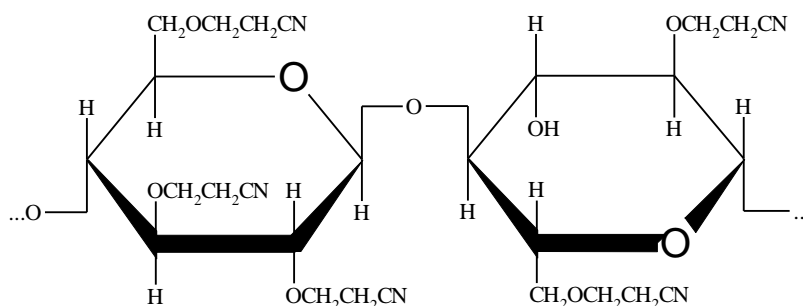


Рис. 1.2. Структурная формула цианэтилцеллюлозы. СЗ=2,6.

Растворители.

В качестве растворителей использовались диметилформамид (ДМФА) квалификации «х.ч.», диметилацетамид (ДМАА) квалификации «х.ч.», этанол, бидистиллированная вода, уксусная кислота (ледяная), трифторуксусная кислота (ТФУК) / метиленхлорид (МХ) = 1:1. Чистоту растворителей контролировали рефрактометрически.

2. Методика приготовления наносистем на основе эфиров целлюлозы

Наносистемы на основе эфиров целлюлозы готовили путём растворения приведённых выше эфиров целлюлозы в перечисленных растворителях. Растворы готовились в запаянных ампулах в течение месяца при температуре 298 К (в воде), 340 К (в этаноле), 350 К (в ДМАА, ДМФА, смешанном растворителе ТФУК/МХ, уксусной кислоте).

3. Методики исследования фазовых переходов и фазовые диаграммы растворов эфиров целлюлозы в отсутствие магнитного поля

Фазовые диаграммы систем эфиры целлюлозы - растворители строили с помощью метода Алексеева, согласно которому за температуру перехода принимают температуру помутнения системы. Растворы охлаждали (нагревали) со скоростью 12 К/ч. Расхождение температур фазовых переходов, определенных в режиме охлаждения или нагревания составляло не более 1 К.

Фазовое состояние растворов изучали с помощью поляризационного микроскопа Olympus BX 51. Тип фазовых переходов определяли с помощью поляризационно-фотоэлектрической установки (рис. 3.1).

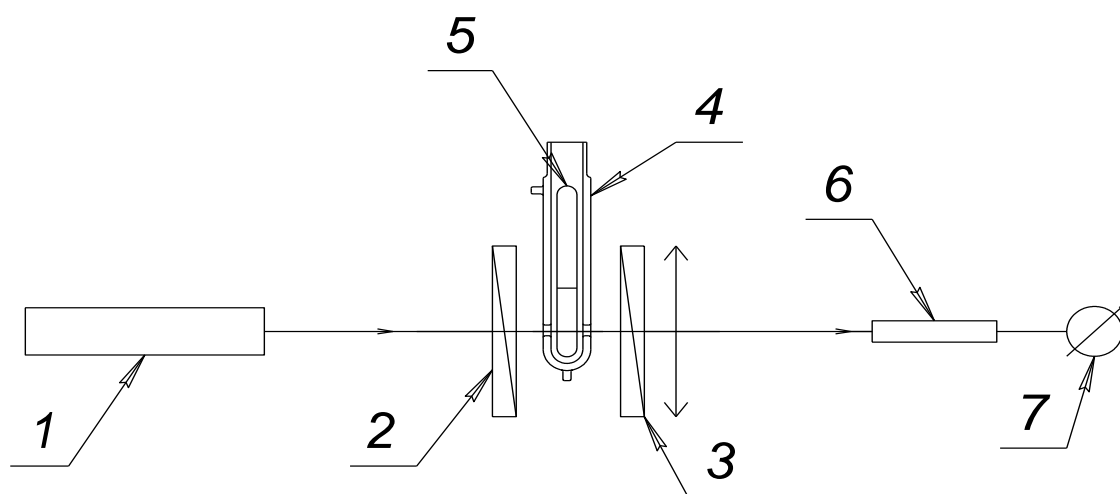


Рис. 3.1. Схема поляризационно-фотоэлектрической установки: 1 – гелий-неоновый лазер ЛГН-105, 2 – поляризатор, 3 – анализатор, 4 – термостатирующая рубашка, 5 – запаянная ампула с раствором, 6 – фотодиод, 7 – микроамперметр.

В зазор между скрещенными поляроидами (поляризатором и анализатором) помещают запаянную ампулу с прозрачным раствором полимера, температуру которой понижают с помощью термостатирующей рубашки. Через поляроиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора ~ 5 мм) пропускали луч света от гелий-неонового лазера ЛГН-105. Когда раствор был прозрачен (изотропен),

интенсивность прошедшего света минимальна. При помутнении системы, вызванном изменением температуры или повышением концентрации раствора, наблюдается увеличение интенсивности светопропускания, фиксируемого с помощью фотоспротивления. Это свидетельствует об анизотропном характере образующейся фазы, т.е. о фазовом ЖК переходе.

Влияние природы растворителя на ЖК фазовые переходы в системах эфиры целлюлозы – растворители.

На рис. 3.2 – 3.5 приведены пограничные кривые для ряда систем эфиры целлюлозы – растворители. Пограничные кривые отделяют области изотропных прозрачных растворов (области выше и левее кривых) от областей анизотропных опалесцирующих растворов (области ниже и правее кривых).

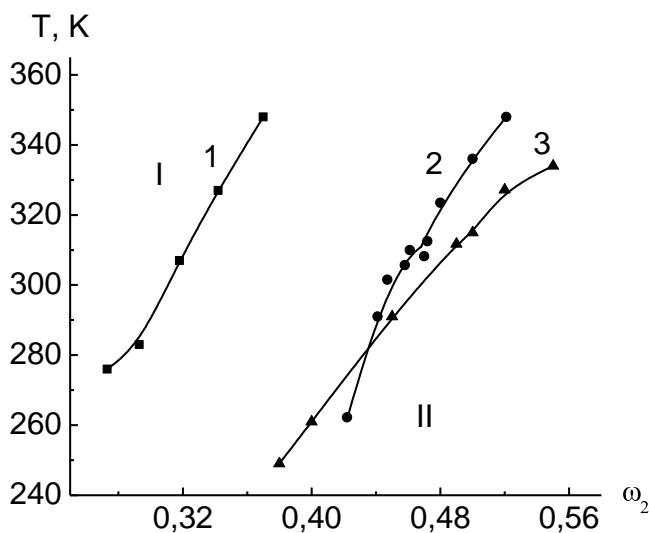


Рис. 3.2. Пограничные кривые систем ГПЦ 1 – уксусная кислота (1) ГПЦ 1 – этанол (2), ГПЦ 1 – ДМАА (3) I – область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов.

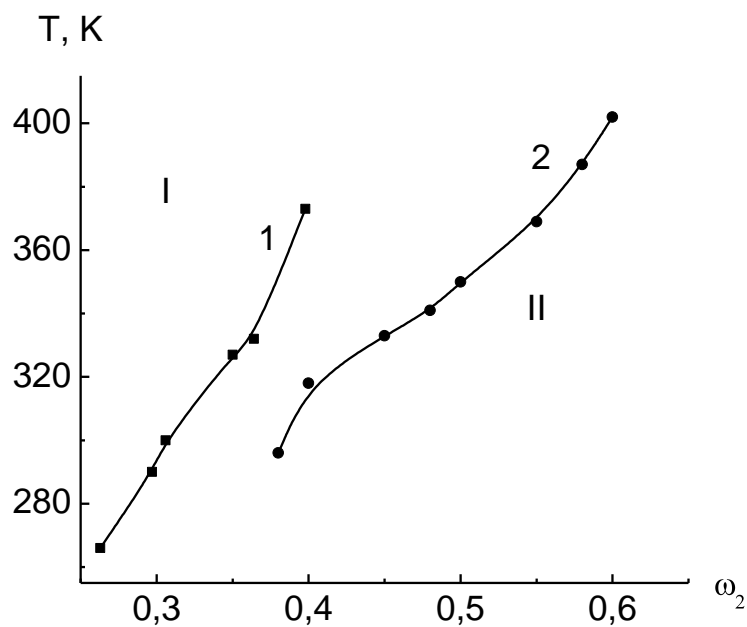


Рис. 3.3 Пограничные кривые систем ГПЦ 2 – CH_3COOH (1) ГПЦ 2 – этанол (2).

I – область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов.

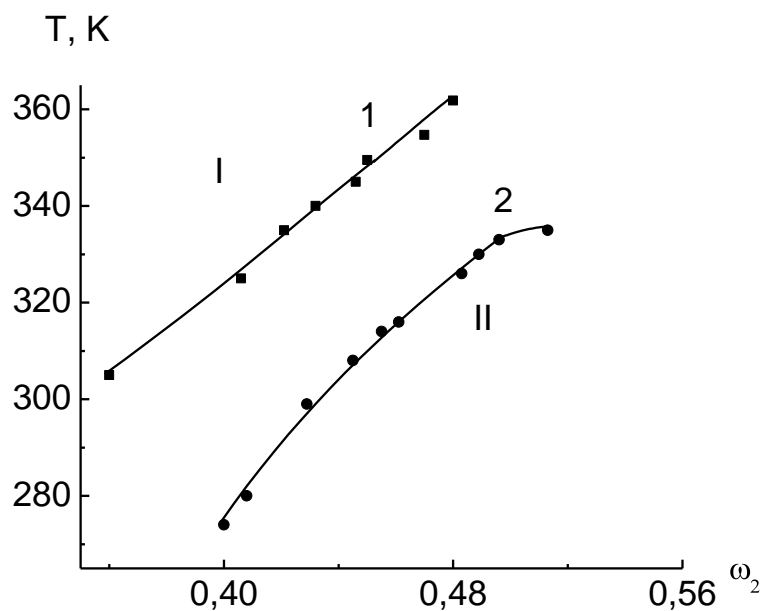


Рис. 3.4. Пограничные кривые систем ГПЦ 3 – этанол (1), ГПЦ 3 – ДМАА (2).

I – область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов.

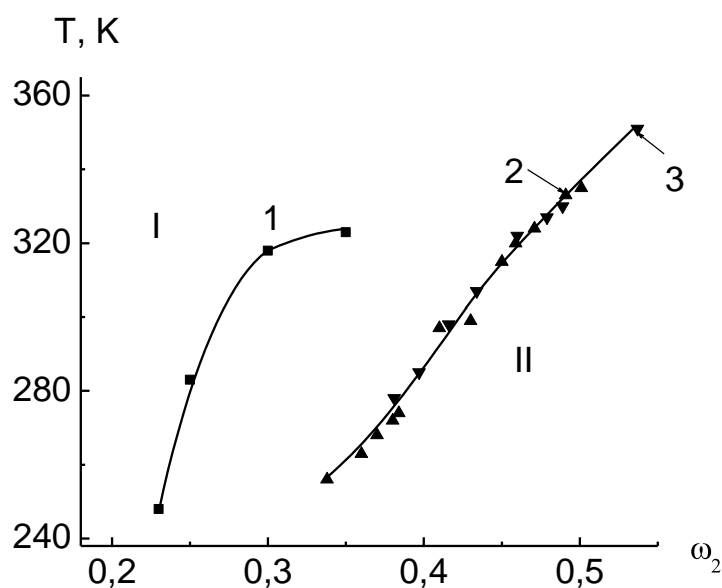


Рис. 3.5. Пограничные кривые систем ЦЭЦ – ТФУК/МХ (1) ЦЭЦ – ДМФА (2 ▲), ЦЭЦ – ДМАА (3 ▼). I – область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов.

На рис 3.6-3.8 приведены фазовые диаграммы систем ГПЦ – вода. Поскольку вода является особым растворителем, то и водные системы требуют отдельного рассмотрения. В данных системах наблюдается наложение двух фазовых переходов: ЖК фазового перехода, причём положение границы, отделяющей изотропные растворы от анизотропных, слабо зависит от температуры, и аморфного расслаивания с НКТР первого типа.

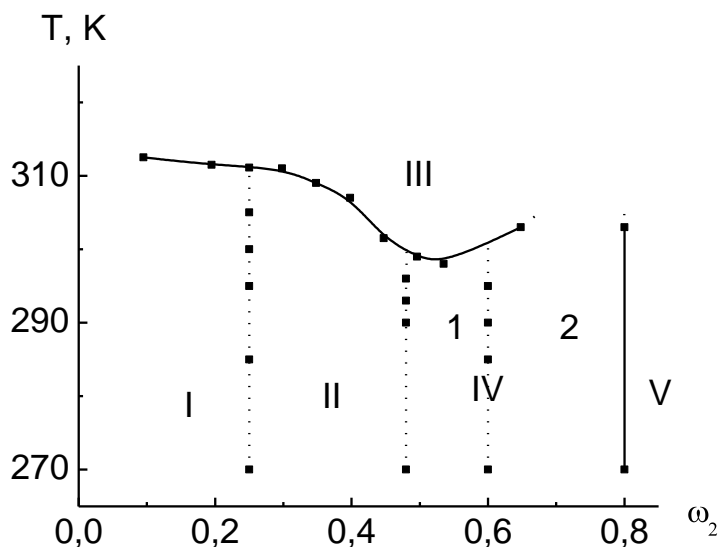


Рис. 3.6. Фазовая диаграмма системы ГПЦ 1 – вода. I - область изотропных прозрачных растворов, II - область сосуществования изотропной и анизотропной фаз, III - область расслаивания при нагревании с выпадением кристаллосольватов, IV - область анизотропных растворов, V - область кристаллосольватов. 1 - неокрашенный р-р 2 – раствор синего цвета.

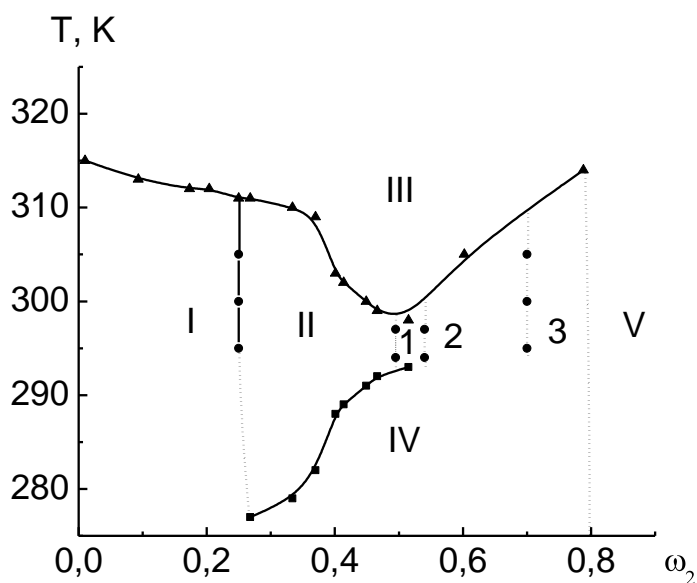


Рис. 3.7. Фазовая диаграмма системы ГПЦ 2 – вода. I - область изотропных прозрачных растворов, II - область сосуществования изотропной и анизотропной фаз, III - область расслаивания при нагревании с выпадением кристаллосольватов, IV - область анизотропных растворов, V - область кристаллосольватов. 1 - р-р красного цвета, 2 – раствор зелёного цвета, 3 – раствор фиолетового цвета.

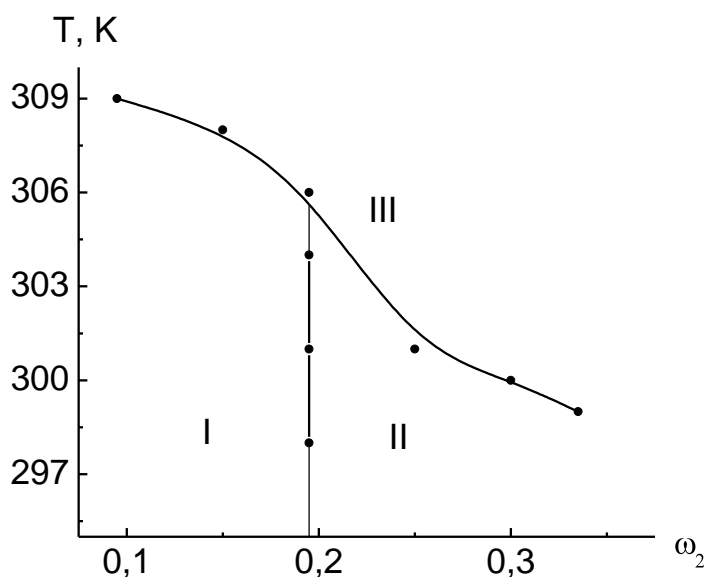


Рис. 3.8. Фазовая диаграмма системы ГПЦ 3 – вода. I - область изотропных прозрачных растворов, II - область сосуществования изотропной и анизотропной фаз, III - область расслаивания при нагревании с выпадением кристаллосольватов.

Проведено сравнение растворяющей способности использованных в работе растворителей. Данные приведены в табл. 1.

Таблица 3.1.

Физические константы растворителей [1] и концентрации возникновения ЖК фазы в различных системах при $T=298\text{ K}$ ω_2^* - массовая доля полимера, при которой образуется ЖК фаза.

Растворитель	Дипольный момент, Д при 293 К	Потенциал ионизации, эВ	ω_2^* $T=298\text{ K}$			
			ГПЦ 1	ГПЦ 2	ГПЦ 3	ЦЭЦ
Метилен-хлорид	1,59	11,39				
ТФУК	2,83					
ДМАА	3,86	$\leq 9,65$	0,45		0,43	0,42
ДМФА	3,81	$\leq 10,16$				0,42
Этанол	1,69	10,25	0,44	0,38	$< 0,36$	
Уксусная кислота	1,74	10,35	0,3	0,305		
Вода	1,84	12,59	0,25	0,25	0,195	

Если вещество является более сильным растворителем, то оно в большей степени разупорядочивает структуру полимера. Поэтому образование ЖК фазы в растворе, очевидно, будет возникать при большем содержании полимера при прочих равных условиях. Поэтому сравнение растворяющей способности растворителя по отношению к полимеру по концентрации полимера, при которой происходит образование ЖК фазы, является правомерным. Из рис. 3.2 – 3.8 и табл. 3.1 видно, что наилучшей растворяющей способностью по отношению к эфирам целлюлозы обладает ДМАА и ДМФА. В кислотах изученные производные растворяются значительно хуже. Поскольку эфиры целлюлозы – это полярные полимеры, то и растворитель должен быть полярным. Тем не менее, из литературы [2] известно, что молекулы целлюлозы и её производных взаимодействуют между собой посредством водородных связей и растворитель должен образовывать с молекулами эфиров целлюлозы более сильные водородные связи. Другими словами, растворитель также должен быть достаточно хорошим донором электронов. Это подтверждается данными табл. 3.1. Для характеристики полярности молекул растворителя был использован дипольный момент, а для характеристики способности отдавать электроны – потенциал ионизации. Видно, что чем ниже потенциал ионизации, тем выше концентрация полимера, при которой в системе образуется ЖК фаза и, следовательно, выше растворяющая способность растворителя. Тенденция к повышению растворяющей способности растворителя при увеличении полярности также имеет место, но она не является монотонной. Поэтому характеристика полярности растворителя для объяснения растворяющей способности по отношению к эфирам целлюлозы не является достаточной.

Влияние молекулярной массы полимера на ЖК фазовые переходы в системах эфиры целлюлозы – растворители.

На рис. 3.9-3.11 приведены пограничные кривые для ряда систем эфиры целлюлозы разных молекулярных масс – растворители.

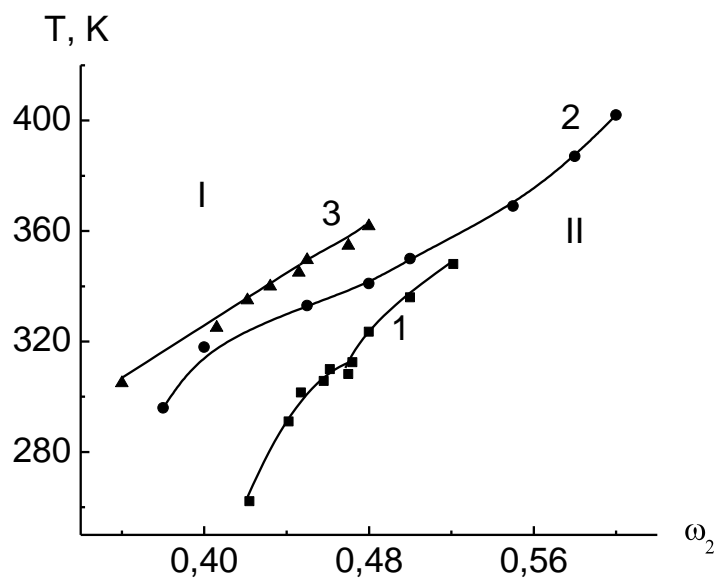


Рис. 3.9. Пограничные кривые систем ГПЦ 1 – этанол (1) ГПЦ 2 – этанол (2), ГПЦ 3 – этанол (3) I – область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов.

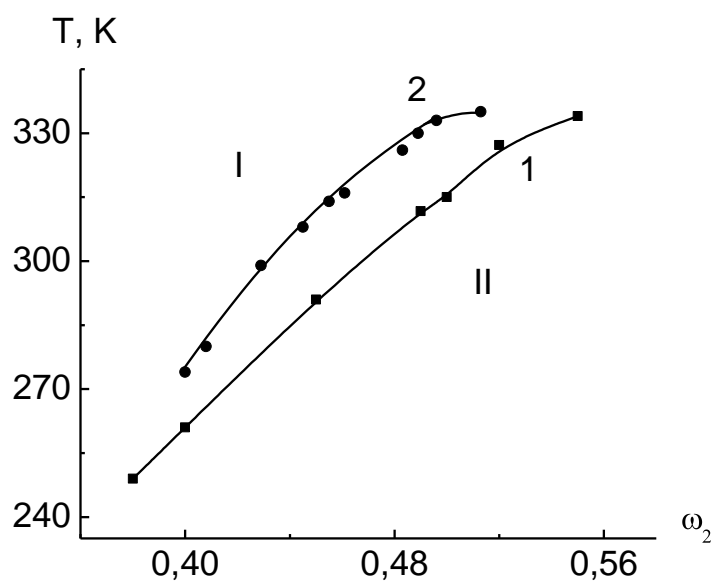


Рис. 3.10. Пограничные кривые систем ГПЦ 1 – ДМАА (1), ГПЦ 3 – ДМАА (2) I – область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов.

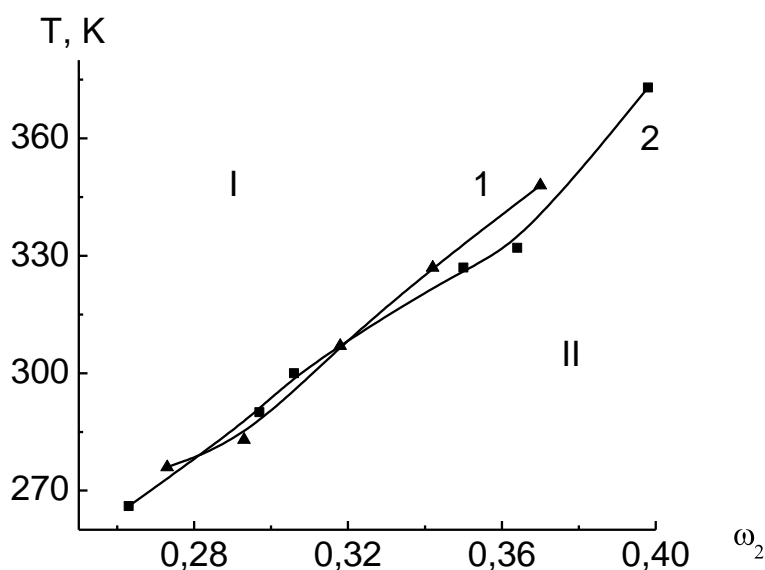


Рис. 3.11. Пограничные кривые систем ГПЦ 1 – уксусная кислота (1) ГПЦ 2 – уксусная кислота (2). I – область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов.

Из приведённых рисунков 11-13, а также из данных таблицы 1 видно, что чем больше молекулярная масса полимера, тем при меньшей концентрации полимера возникает ЖК порядок и, следовательно, растворимость эфиров целлюлозы уменьшается. Данное обстоятельство находится в полном согласии с теорией Флори [3].

$$\varphi_2^* = (1-2/x)8/x \quad (3.1)$$

где φ_2^* – критическая объёмная доля полимера; x – степень асимметрии молекулы (отношение длины молекулы к её поперечному сечению).

Близость пограничных кривых систем ГПЦ 1 – уксусная кислота и ГПЦ 2 – уксусная кислота обусловлена достаточно близкими значениями молекулярных масс данных производных. Аналогичным образом объясняется совпадение границ перехода из области изотропных в область анизотропных растворов в системах ГПЦ 1 – вода и ГПЦ 2 – вода.

4. Методики исследования фазовых переходов и фазовые диаграммы растворов эфиров целлюлозы в магнитном поле

Для исследования влияния магнитного поля на температуры ЖК фазовых переходов использовали электромагнит ФП-1, между полюсами которого помещали ампулу с исследуемым раствором. Изменение температуры раствора осуществлялось с помощью термостатирующей рубашки. Схема установки приведена на рис. 4.1.

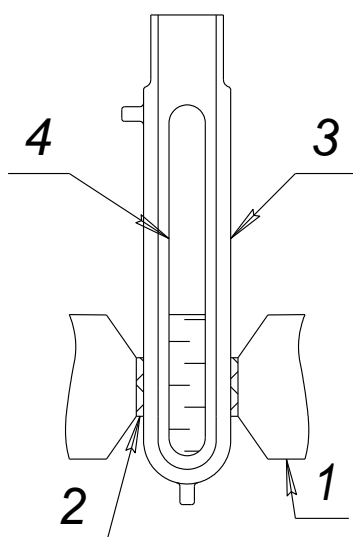


Рис. 4.1 Схема установки для исследования растворов в магнитном поле. 1 - наконечник магнита, 2 - резиновая прокладка, 3 - термостатирующая рубашка, 4 - ампула с раствором.

Фазовые диаграммы и структура растворов ЖК полимеров в магнитном поле.

Типичный вид пограничных кривых, полученных при воздействии на ЖК системы магнитного поля представлен на рис. 4.2

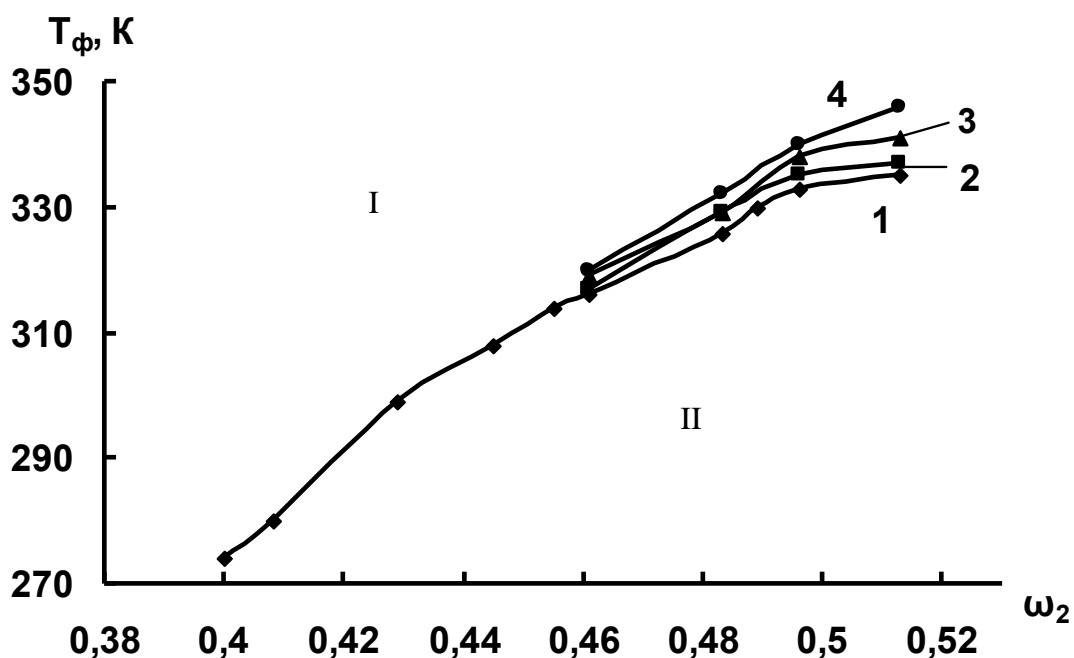


Рис. 4.2 Пограничные кривые системы ГПЦ 3 - ДМАА, полученные при воздействии магнитного поля с напряжённостью 0 кЭ (1), 3 кЭ (2), 5 кЭ (3), 9 кЭ (4). I – область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов.

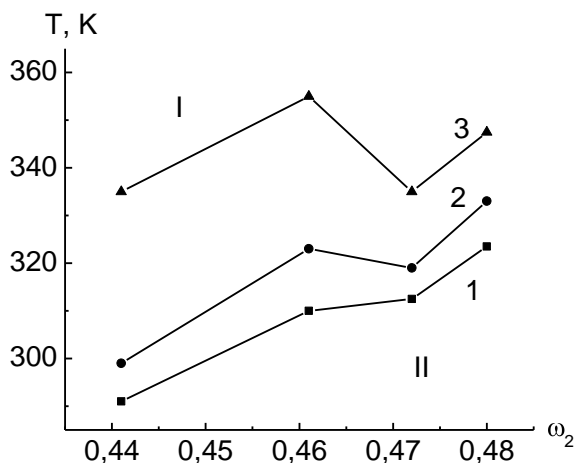


Рис. 4.3 Пограничные кривые системы ГПЦ 1- этанол, полученные при воздействии магнитного поля с напряжённостью 0 кЭ (1), 3 кЭ (2), 5 кЭ (3). I – область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов.

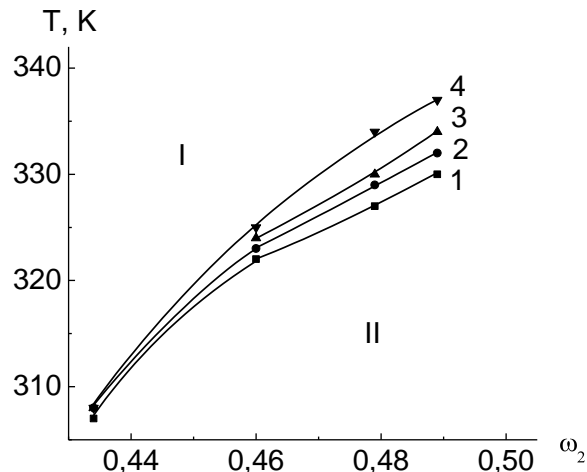


Рис. 4.4 Пограничные кривые системы ЦЭЦ - ДМАА, полученные при воздействии магнитного поля с напряжённостью 0 кЭ (1), 3 кЭ (2), 5 кЭ (3), 9 кЭ (4). I – область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов.

Из приведённых рис. видно, что

- магнитное поле приводит к повышению температуры образования ЖК фазы;
- чем выше напряжённость магнитного поля, тем больше повышение температуры.

Обнаруженные эффекты обусловлены ориентацией жесткоцепных макромолекул своими длинными осями по направлению силовых линий магнитного поля [4].

Влияние магнитного поля на структуру растворов

При воздействии на растворы производных целлюлозы магнитного поля наблюдается образование доменной структуры. Микрофотографии структур ЖК растворов эфиров целлюлозы приведены на рис. 4.5 – 4.6.



Рис 4.5. Микрофотография системы ГПЦ 3 - ДМАА (47,9%), $N=9$ кЭ. Увеличение $\times 60$. Скращенные поляроиды. Съёмка на пропускание. $T=298$ К.

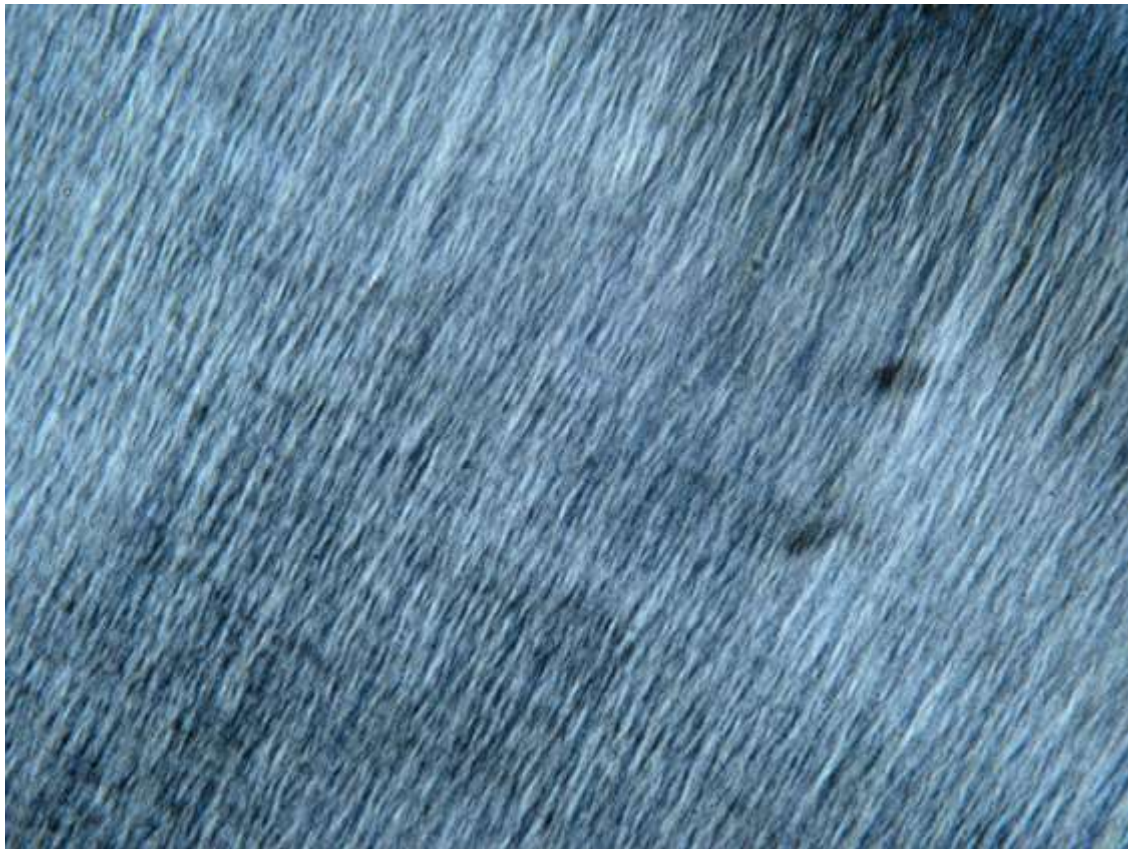


Рис. 4.6. Микрофотография системы ГПЦ 1 - ДМАА (52,0%), $N=9$ кЭ. Увеличение $\times 60$. Скращенные поляроиды. Съёмка на пропускание. $T=298$ К.

При этом, чем меньше молекулярная масса полимера, тем доменная структура более отчётливая.

ЖК растворы эфиров целлюлозы – системы с памятью.

Обнаружено, что, повышенные температуры фазового перехода сохраняются в течение длительного времени после прекращения воздействия магнитного поля. Это позволяет нам говорить о том, что системы эфиры целлюлозы – растворители обладают памятью. На рис. 4.7 – 4.8 приведены типичные кривые изменения температур ЖК фазовых переходов (T_{ϕ}) во времени после прекращения воздействия магнитного поля на растворы эфиров целлюлозы.

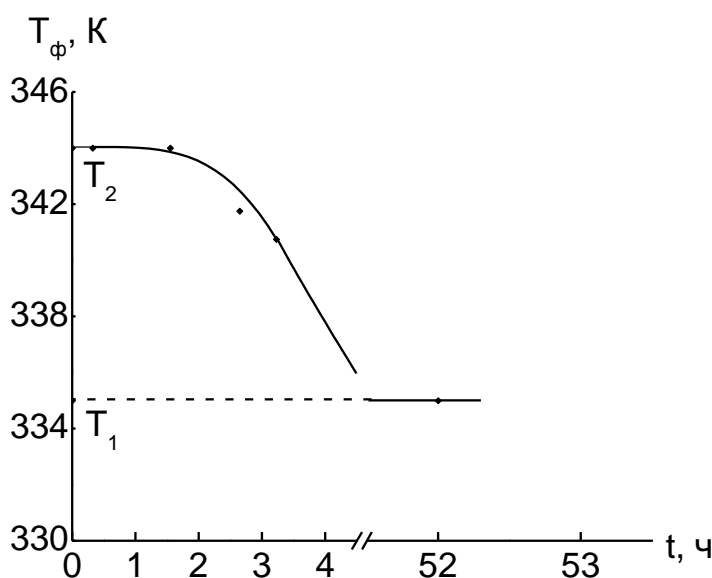


Рис. 4.7. Изменение T_{ϕ} раствора ГПЦ 3 в ДМАА (51,3 %) после обработки магнитным полем напряжённостью 7 кЭ. T_1 – T_{ϕ} при 0 кЭ, T_2 – T_{ϕ} при 7 кЭ.

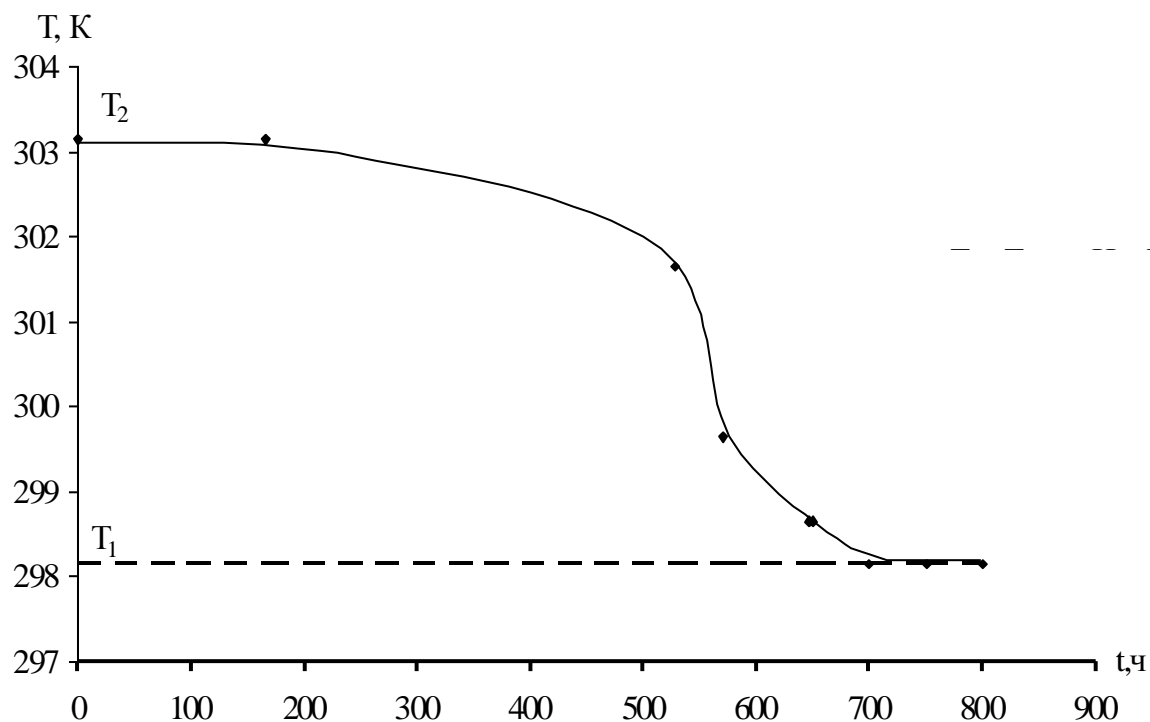


Рис. 4.8. Изменение T_{ϕ} раствора ГПЦ 1 в воде (53,5 %) после обработки магнитным полем напряжённостью 5 кЭ. T_1 – T_{ϕ} при 0 кЭ, T_2 – T_{ϕ} при 5 кЭ.

Таким образом, при воздействии магнитно поля на ЖК растворы эфиров целлюлозы наблюдаются следующие эффекты:

- 1 Повышение температуры ЖК фазового перехода;
- 2 Сохранение повышенной температуры ЖК фазового перехода в течение многих часов после прекращения воздействия магнитного поля. Это позволяет нам говорить о том, что системы эфиры целлюлозы – растворители обладают памятью;
- 3 Образование доменной структуры при воздействии на растворы производных целлюлозы магнитного поля. При этом, чем меньше молекулярная масса полимера, тем доменная структура более отчётливая.

5. Анализ влияния напряженности магнитного поля и концентрации полимера на фазовые ЖК переходы

Влияние напряжённости магнитного поля

На рис. 5.1-5.6 приведено изменение температур фазовых переходов для различных систем эфиры целлюлозы – растворители в зависимости от содержания полимера. Для всех приведённых систем наблюдается одна и та же закономерность: чем больше напряженность магнитного поля, тем в большей степени происходит ориентация макромолекул, тем выше температура ЖК фазового перехода. Экстремальная зависимость ΔT - H для системы ГПЦ 1 – вода, вероятно, связана со специфической растворителя.

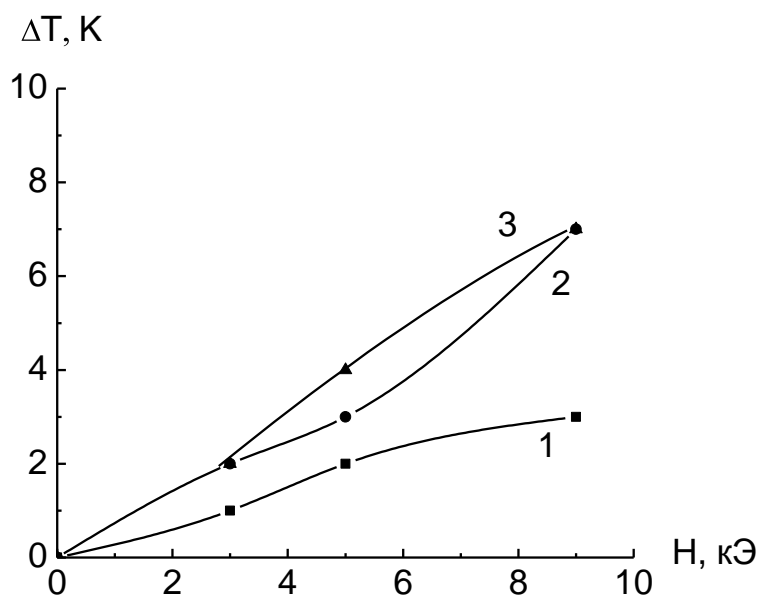


Рис. 5.1. Изменение температуры ЖК фазового перехода для системы ЦЭЦ – ДМАА в зависимости от напряжённости магнитного поля для растворов с различной массовой долей полимера ω_2 : 0,46 (1), 0,48 (2), 0,49 (3).

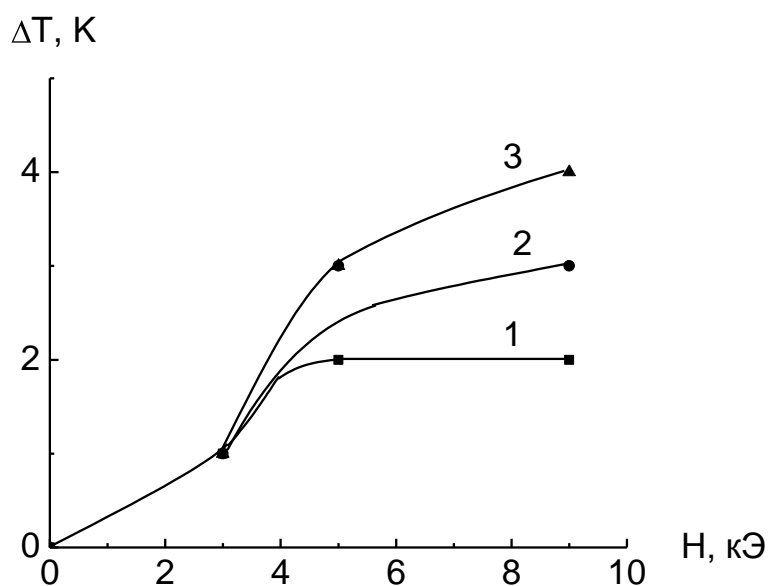


Рис. 5.2. Изменение температуры ЖК фазового перехода для системы ЦЭЦ – ДМФА в зависимости от напряжённости магнитного поля для растворов с различной массовой долей полимера ω_2 : 0,47 (1), 0,49 (2), 0,50 (3).

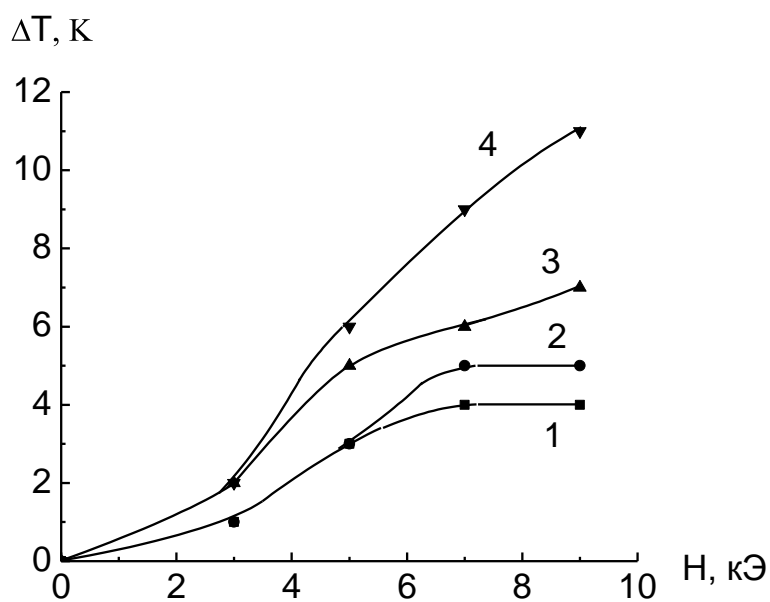


Рис. 5.3. Изменение температуры ЖК фазового перехода для системы ГПЦ 3 – ДМАА в зависимости от напряжённости магнитного поля для растворов с различной массовой долей полимера ω_2 : 0,46 (1), 0,48 (2), 0,50 (3), 0,51 (4).

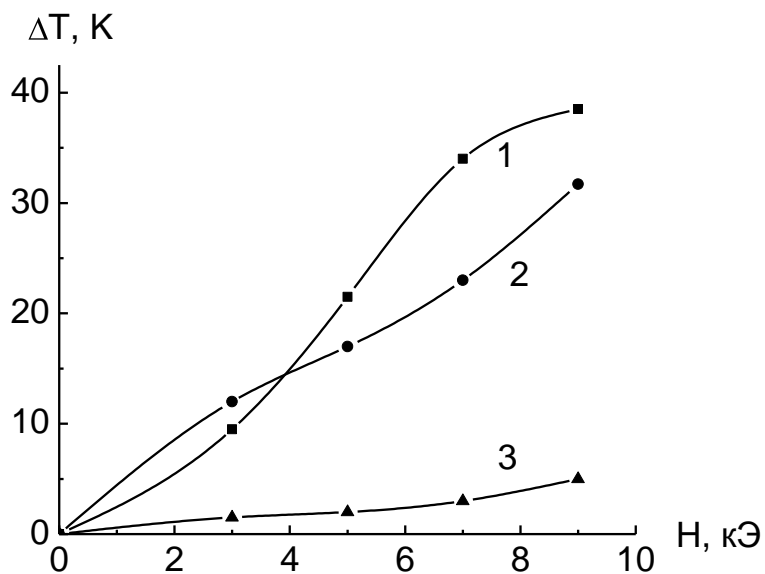


Рис. 5.4. Изменение температуры ЖК фазового перехода для системы ГПЦ 1 – ДМАА в зависимости от напряжённости магнитного поля для растворов с различной массовой долей полимера ω_2 : 0,49 (1), 0,52 (2), 0,55 (3).

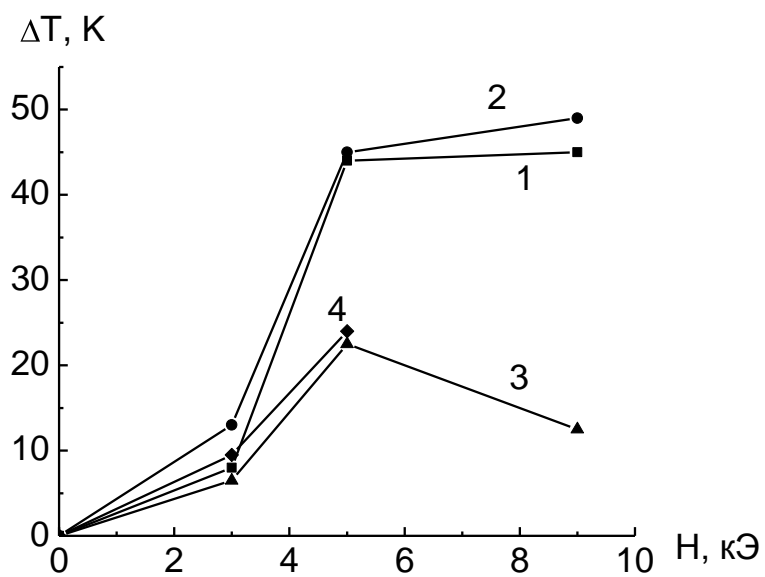


Рис. 5.5. Изменение температуры ЖК фазового перехода для системы ГПЦ 1 – этанол в зависимости от напряжённости магнитного поля для растворов с различной массовой долей полимера ω_2 : 0,44 (1), 0,46 (2), 0,47 (3), 0,48 (4).

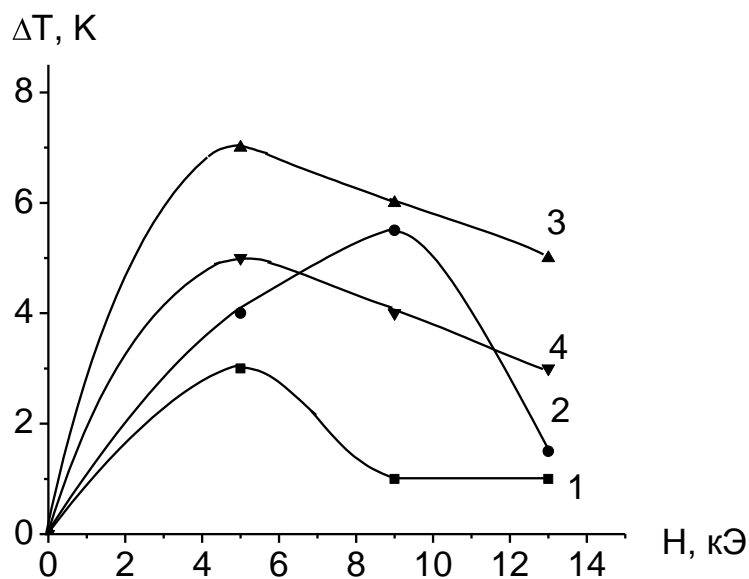


Рис. 5.6. Изменение температуры ЖК фазового перехода для системы ГПЦ 1 – вода в зависимости от напряжённости магнитного поля для растворов с различной массовой долей полимера ω_2 : 0,40 (1), 0,45 (2), 0,50 (3), 0,54 (4).

Влияние концентрации полимера

На следующих рисунках 5.7-5.12 приведено изменение температур фазовых переходов для различных систем в зависимости от содержания полимера.

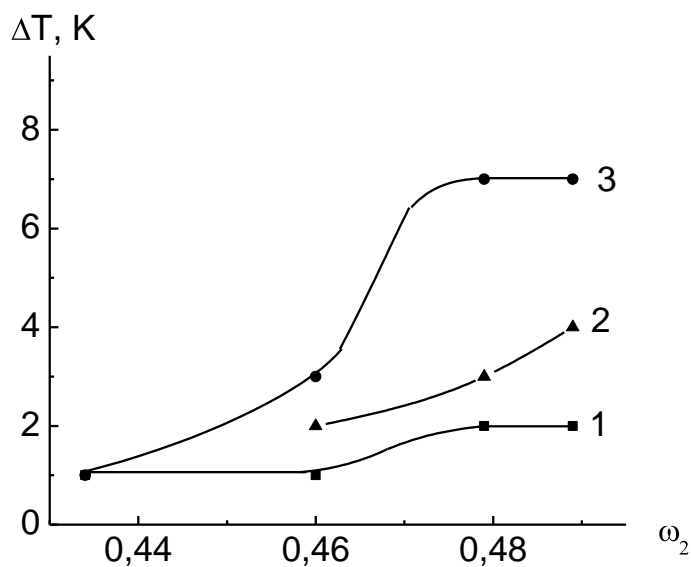


Рис. 5.7. Изменение температуры ЖК фазового перехода для системы ЦЭЦ – ДМАА в зависимости от содержания полимера для разных напряжённостей магнитного поля: 3 кЭ (1), 5 кЭ (2), 9 кЭ (3).

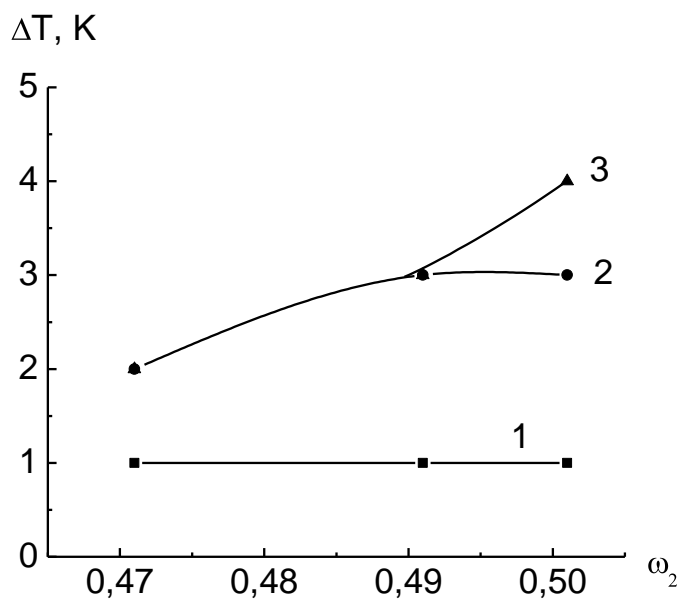


Рис. 5.8. Изменение температуры ЖК фазового перехода для системы ЦЭЦ – ДМФА в зависимости от содержания полимера для разных напряжённостей магнитного поля: 3 кЭ (1), 5 кЭ (2), 9 кЭ (3).

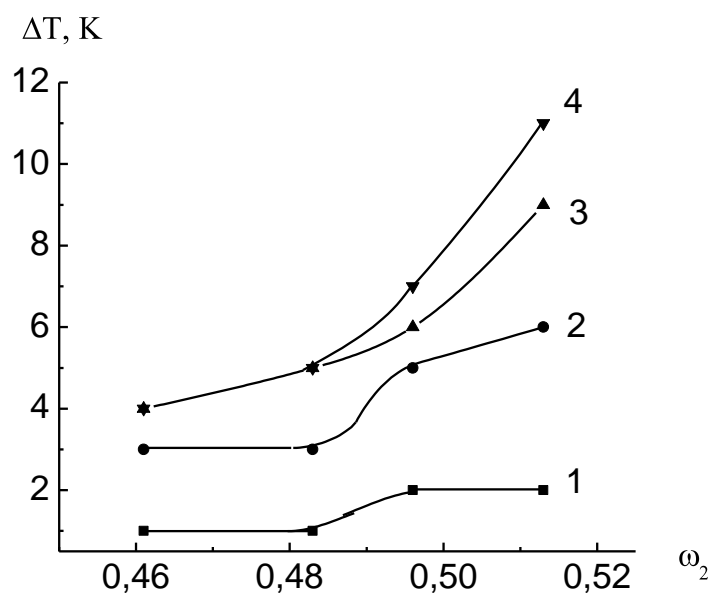


Рис. 5.9. Изменение температуры ЖК фазового перехода для системы ГПЦ 3 – ДМАА в зависимости от содержания полимера для разных напряжённостей магнитного поля: 3 кЭ (1), 5 кЭ (2), 7 кЭ (3), 9 кЭ (4).

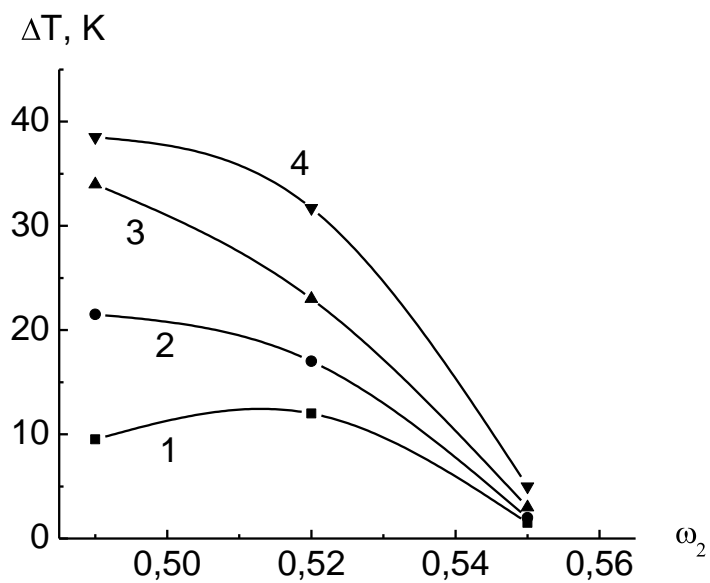


Рис. 5.10. Изменение температуры ЖК фазового перехода для системы ГПЦ 1 – ДМАА в зависимости от содержания полимера для разных напряжённостей магнитного поля: 3 кЭ (1), 5 кЭ (2), 7 кЭ (3), 9 кЭ (4).

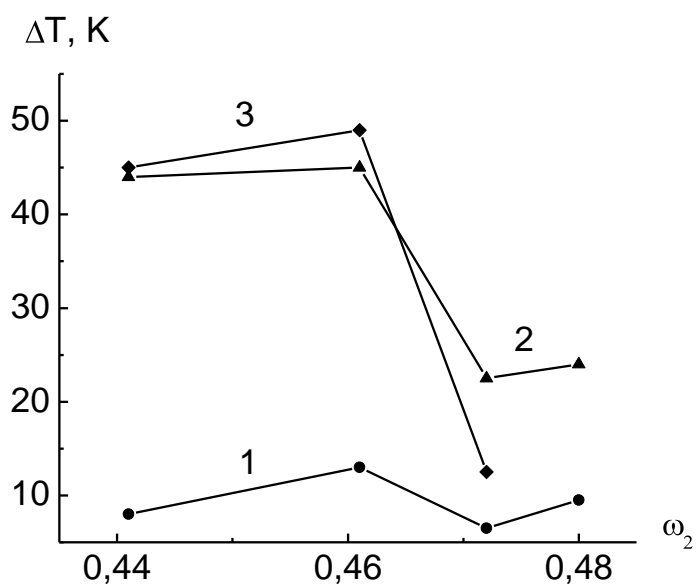


Рис. 5.11. Изменение температуры ЖК фазового перехода для системы ГПЦ 1 – этанол в зависимости от содержания полимера для разных напряжённостей магнитного поля: 3 кЭ (1), 5 кЭ (2), 9 кЭ (3).

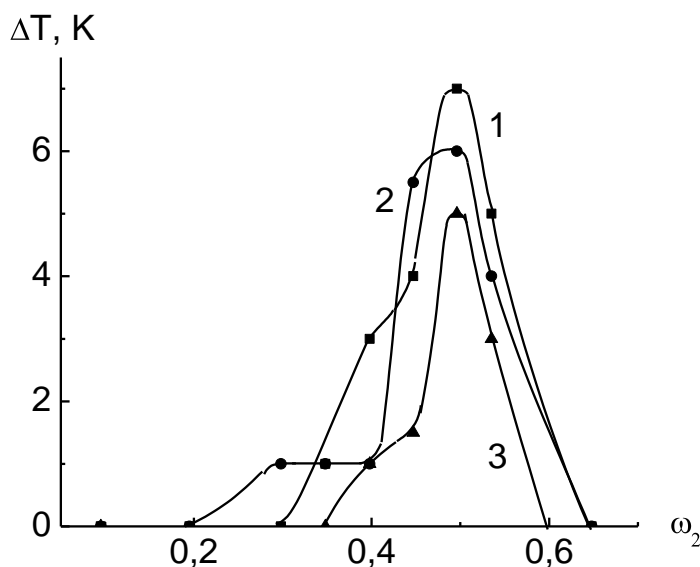


Рис. 5.12. Изменение температуры ЖК фазового перехода для системы ГПЦ 1 – вода в зависимости от содержания полимера для разных напряжённостей магнитного поля: 5 кЭ (1), 9 кЭ (2), 13 кЭ (3).

Известно, что при увеличении концентрации полимера, с одной стороны, увеличивается количество частиц, способных к ориентации, что увеличивает эффект воздействия магнитного поля, а с другой стороны, увеличивается густота флуктуационной сетки зацеплений, что препятствует ориентации макромолекул и, соответственно, уменьшает эффект воздействия магнитного поля. Поэтому в общем случае зависимость $\Delta T - \omega_2$ должна описываться кривой с максимумом.

Системы ЦЭЦ – ДМАА, ДМФА и ГПЦ 3 – ДМАА в исследованном диапазоне концентраций обладают достаточно большой вязкостью, обусловленной флуктуационной сеткой зацеплений, причем вязкость систем изменяется с концентрацией не столь значительно. Но увеличивается количество макромолекул, способных к ориентации, поэтому наблюдается повышение T_f .

Для систем ГПЦ 1 – этанол, ДМАА наблюдается обратная картина: T_f уменьшаются с ростом концентрации полимера. В этих системах вязкость изменяется значительно при изменении состава, что обусловлено возникновением флуктуационной сетки зацеплений, которая препятствует ориентации макромолекул. А это в свою очередь вызывает уменьшение T_f .

Для системы ГПЦ 1 – вода имеет место кривая с максимумом, о которой говорилось выше. ЖК состояние в данной системе реализуется в достаточно широком интервале

концентраций. В области относительно небольших концентраций полимера происходит увеличение содержания макромолекул, способных к ориентации в магнитном поле, при этом они достаточно подвижны, поэтому происходит рост T_{ϕ} . В области больших концентраций полимера возникает флуктуационная сетка зацеплений, которая сильно уменьшает подвижность макромолекул. В результате имеем понижение T_{ϕ} .

6. Энергия, запасаемая растворами эфиров целлюлозы в магнитном поле

Из литературы известно, что в растворах производных целлюлозы образуются жидкие кристаллы холестерического типа [2]. Под действием магнитного поля происходит переход холестерического жидкого кристалла в вынужденный нематический [4]. При этом переход имеет пороговый характер с критической напряжённостью магнитного поля $\sim 10^3$ Э. Поэтому был проведен расчёт энергии, запасаемой растворами в магнитном поле. Для этого необходимо было провести измерение магнитной восприимчивости объектов.

Определение магнитной восприимчивости.

1) Принцип действия вибрационного магнитометра [5]

Для определения магнитной восприимчивости в данной работе был использован вибрационный магнитометр. В основе методики вибрационного магнитометра лежит индукционный способ измерения магнитных свойств. Образец, укрепленный на штоке, приводится в колебательное движение в системе четырех измерительных катушек (рис. 6.1). При этом ось колебаний параллельна плоскости катушек, а магнитный момент образца, индуцируемый внешним магнитным полем, ориентирован перпендикулярно плоскости катушек. Катушки расположены на полюсах электромагнита, который является источником магнитного поля. На каждом полюсе в парах катушки соединены «встречно», а пары между собой – «последовательно». При движении образца вверх увеличивается магнитный поток в верхних катушках и уменьшается в нижних катушках. Возникающие в них э.д.с. имеют разные знаки, но, благодаря встречному включению катушек, складываются. Подобным образом развивается ситуация при движении образца вниз. В то же время изменение однородного поля электромагнита создает взаимнокомпенсирующие сигналы в катушках. Такая система соединения катушек позволяет выделить полезный сигнал от образца и минимизировать паразитные сигналы от внешних полей.

Э.д.с. в катушках определяется потокосцеплением с образцом, поэтому зависит не только от магнитного момента образца, но и от геометрии катушек, размеров и формы образца. Поэтому прямые измерения абсолютных значений магнитного момента

(намагниченности) затруднены. Как правило, используют метод сравнения с эталонным образцом, который имеет размеры и форму, близкую к исследуемому образцу и известные магнитные характеристики.

Кроме того, потокосцепление может уменьшиться в сильном магнитном поле, создаваемом электромагнитом. Это явление называют магнитным изображением. Причина его состоит в следующем. В слабом поле полюса электромагнита обладают высокой магнитной проницаемостью и концентрируют магнитный поток от образца в объеме измерительных катушек. При магнитном насыщении полюсов их проницаемость падает, силовые линии магнитного потока образца частично выходят за контур измерительных катушек. В результате уменьшается измеряемый сигнал от образца. Этот эффект учитывается путем введения соответствующих поправок, получаемых при измерении зависимости от поля сигнала эталонного образца.

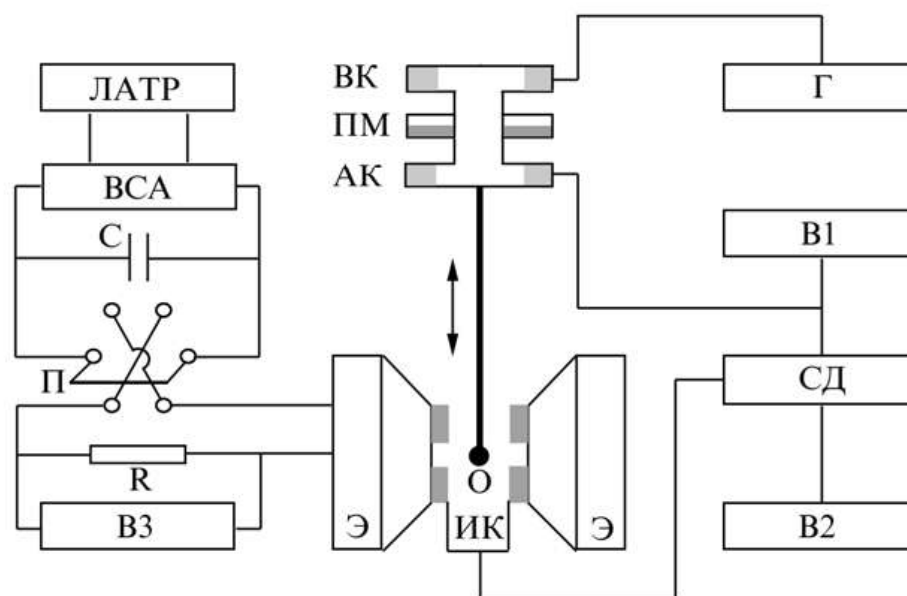


Рис. 6.1. Электрическая блок-схема вибрационного магнитометра:

ЛАТР – автотрансформатор;
ВСА – выпрямитель;
С – блок электролитических конденсаторов;
П – переключатель полярности;
R – эталонное сопротивление;
Э – электромагнит;

ИК – измерительные катушки;
АК – катушка для измерения амплитуды;
ПМ – постоянный магнит;
ВК – возбуждающая катушка;
Г – генератор;
СД – синхродетектор;
В1, В2, В3 – вольтметры

С помощью индукционного метода измерений можно непосредственно сравнить только магнитные моменты образцов. Для того чтобы перейти к удельным характеристикам (намагниченности M или удельной намагниченности σ), нужно знать объемы или массы образцов. Намагниченность – это магнитный момент единицы объема, имеет размерность [Гс] или [А/м]; удельная намагниченность – магнитный момент единицы массы, имеет размерность [Гс · см³/г] или [А · м³/кг]. Между собой эти характеристики связаны через плотность вещества ρ :

$$M = \rho \sigma \quad (6.1).$$

На опыте проще определить массу образцов. Поэтому при сравнительных измерениях чаще пользуются удельной намагниченностью. Она вычисляется по формуле

$$\sigma_x = \frac{\sigma_m m_{эм} U_x}{U_{эм} m_x}, \quad (6.2)$$

где $\sigma_{эм}$, $m_{эм}$, $U_{эм}$ – удельная намагниченность, масса и э.д.с. эталонного образца; σ_x , m_x , U_x – соответствующие характеристики исследуемого образца.

2) Экспериментальная установка [5]

Вибрационный магнитометр, схема которого показана на рис.6.1, состоит из трех основных блоков. Блок источника магнитного поля включает электромагнит, который питается постоянным током от двухполупериодного выпрямителя ВСА, подключенного к электросети через автотрансформатор (ЛАТР). Последний служит для плавной регулировки величины тока. Емкость C сглаживает пульсации тока, а переключатель Π изменяет его направление. Величина тока измеряется по падению напряжения на эталонном сопротивлении $R=0.1$ Ом с помощью вольтметра $B1$. Напряженность магнитного поля, в конечном счете, определяется по известному току с помощью градуировочного графика.

Блок вибратора включает электромеханический движитель, генератор переменного тока Γ и вольтметр $B2$. Колебания в вибраторе возникают при взаимодействии переменного магнитного поля возбуждающей катушки BK и магнитного поля постоянного магнита $ПМ$. Катушка BK питается от генератора Γ , который задает частоту и амплитуду колебаний. Колебания от BK передаются на шток с образцом O и катушкой для измерения амплитуды колебаний AK . Катушка AK вибрирует в неоднородном поле постоянного магнита, в результате чего в ней возникает э.д.с. Величина э.д.с. измеряемая вольтметром $B2$, пропорциональна амплитуде колебаний.

Блок измерения полезного сигнала состоит из измерительных катушек $ИК$, селективного усилителя и синхронного детектора, совмещенных в одном приборе $СД$,

вольтметра ВЗ. Э.д.с., наведенная в измерительных катушках, выделяется селективным усилителем, настроенным на частоту полезного сигнала (частоту колебаний образца). Синхродетектор преобразует переменный сигнал в постоянный, величина которого зависит от амплитуды переменного сигнала и разности фаз между этим сигналом и некоторым опорным сигналом. В данном случае опорный сигнал поступает на СД с катушки АК. При перемагничивании образца фаза э.д.с. в ИК изменяется по отношению к фазе механических колебаний (фазе опорного сигнала с АК) на 180° . Это вызывает изменение знака постоянного сигнала на входе СД. Наличие синхродетектора особенно необходимо при измерении петель гистерезиса с большой прямоугольностью, поскольку резкое переключение намагниченности практически не отражается на амплитуде переменной э.д.с. и не фиксируется вольтметром переменного тока. В данной установке полезный сигнал окончательно измеряется вольтметром постоянного тока ВЗ.

3) Расчёт магнитной восприимчивости [6]

Для расчёта магнитной восприимчивости вещества необходимо знать кривую намагничивания (p - H), где H – напряжённость магнитного поля, p – магнитный момент исследуемого образца. Магнитный момент образца определяется по формуле:

$$p = \chi_p m H, \quad (6.3)$$

где χ_p – магнитная восприимчивость единицы массы вещества, m – масса исследуемого образца. В случае слабомагнитных веществ кривые намагничивания представляют собой прямые линии. Следовательно, из тангенса угла наклона кривой намагничивания можно определить χ_p или χ (магнитная восприимчивость единицы объёма вещества).

$$\chi_p = \chi \rho, \quad (6.4)$$

где ρ – плотность вещества

Результаты определения магнитных восприимчивостей ряда объектов приведены в табл 2.

Таблица 6.1.

Магнитные восприимчивости некоторых объектов.

Объект	$\chi \cdot 10^7$
ГПЦ1 ($M_w=95000$)	-18,1
ЦЭЦ ($M_w=1,9 \cdot 10^5$, $C.3. = 2,6$)	-5,3
ГПЦ 1 - ДМАА ($\omega_2=0,5$)	-6,9
ЦЭЦ – ДМАА ($\omega_2=0,5$)	-6,7
ГПЦ 1 – H_2O ($\omega_2=0,5$)	-3,4
ГПЦ 1 – CH_3COOH ($\omega_2=0,3$)	-71,3

Магнитные восприимчивости растворов с концентрациями полимера, отличными от данных в табл. 2, определяли методом линейной экстраполяции. Расчёт энергии, запасаемой растворами в магнитном поле, производился по следующей формуле.

$$E = -\chi H^2 \quad (6.5)$$

На рис. 6.2 – 6.3 приведены зависимости $\Delta T - \ln E$.

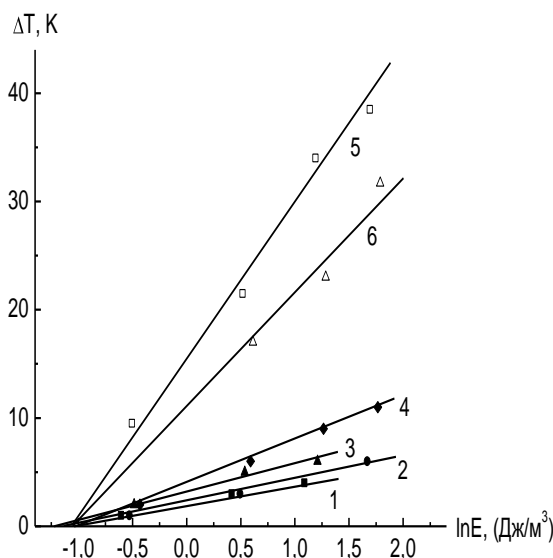


Рис. 6.2. Изменение температуры возникновения ЖК фазы в зависимости от энергии, запасаемой растворами в магнитном поле, для систем ГПЦ 3 – ДМАА: $\omega_2=0,461$ (1), $\omega_2=0,483$ (2), $\omega_2=0,496$ (3), $\omega_2=0,513$ (4); ГПЦ 1 – ДМАА: $\omega_2=0,49$ (5), $\omega_2=0,52$ (6).

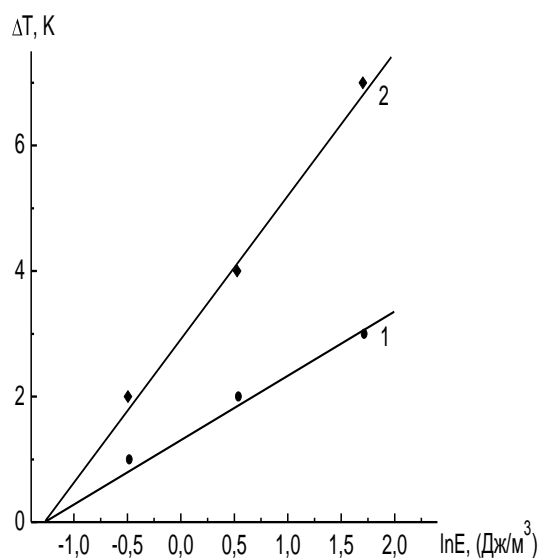


Рис. 6.3. Изменение температуры возникновения ЖК фазы в зависимости от энергии, запасаемой растворами в магнитном поле, для системы ЦЭЦ – ДМАА: $\omega_2=0,46$ (1), $\omega_2=0,49$ (2).

Все зависимости представляют собой серий прямых, пересекающихся в одной точке, отличной от нуля, для данной системы полимер-растворитель. Т.е. воздействие магнитного поля носит пороговый характер. Для всех систем наблюдается одна и та же зависимость: чем больше энергия, запасенная раствором в магнитном поле, тем больше изменение температуры ЖК фазового перехода.

Для описания полученных экспериментальных данных можно предложить следующие уравнения

$$\Delta T = \alpha \ln \left(\frac{E}{E_0} \right) \quad (6.6)$$

$$T_{\phi}(H > H_{\text{крит}}) = T_{\phi(H=0)} + \beta \ln \left(\frac{H}{H_{\text{крит}}} \right) \quad (6.7)$$

где E_0 и $H_{\text{крит}}$ соответственно минимальная энергия раствора и напряженность магнитного поля, начиная с которых проявляется повышение температуры ЖК фазового перехода в данной системе полимер – растворитель. $\beta = f(\phi_2, M)$ – коэффициент, зависящий от природы и концентрации полимера в растворе. Для изученных систем ГПЦ – ДМАА и ЦЭЦ – ДМАА были определены величины E_0 и $H_{\text{крит}}$. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 6.2.

Результаты определения E_0 и $H_{\text{крит}}$ для систем ГПЦ – ДМАА и ЦЭЦ – ДМАА.

Система	E_0 , Дж/м ³	$H_{\text{крит}}$, кЭ
ГПЦ – ДМАА	0,34	2,2
ЦЭЦ – ДМАА	0,28	2,0

Величины $H_{\text{крит}}$ согласуются по порядку величины с литературными данными, что также подтверждает тот факт, что под действием магнитного поля в растворах эфиры целлюлозы – растворители реализуется переход холестерический ЖК – вынужденный нематический ЖК.

Выводы

1. Методом точек помутнения, поляризационной микроскопии, с помощью поляризационной фотоэлектрической установки построены фазовые диаграммы систем с ЖК переходами систем: Определены температурно-концентрационные границы существования анизотропных и изотропных фаз.
2. Обнаружено, что увеличение молекулярной массы полимера и уменьшение полярности растворителя приводит к смещению пограничных кривых в область меньших концентраций полимера.
3. Магнитное поле приводит к повышению температуры возникновения ЖК фазы в растворах полимеров, к изменению типа жидкого кристалла с холестерического на нематический и образованию доменной структуры, что обусловлено дополнительной ориентацией макромолекул. Эти эффекты возрастают с увеличением напряжённости магнитного поля.
4. С увеличением молекулярной массы полимера способность макромолекул к ориентации в магнитном поле падает.
5. Зависимость $\Delta T - \omega_2$, где ΔT - разность между температурой ЖК фазового перехода в магнитном поле и температурой в отсутствие поля, описывается кривой с максимумом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник химика Т.1 / Химия Л. 1966. - 1071 с.
2. Куличихин В.Г., Голова Л.К. Жидкокристаллическое состояние целлюлозы и её производных / В.Г. Куличихин, Л.К. Голова // Химия древесины. 1985. - №3. - С. 9-27.
3. Flory P. J. Phase equilibria in solutions of rod-like particles / P. J. Flory // Proc. Roy. Soc. – 1956. - V. 234. - P. 73-89.
4. Папков С.П. Жидкокристаллическое состояние полимеров./ С.П. Папков, В.Г. Куличихин. - М.: Химия, 1977. - 240 с.
5. Чечерников В.И. Магнитные измерения./ В.И. Чечерников - М.: МГУ, 1969. - 387 с.
6. Савельев И.В. Курс общей физики. Т. 2. / И.В. Савельев - М.: Наука, 1988. - 496 с.

Сокращения и условные обозначения

ГПЦ – гидроксипропилцеллюлоза

ЦЭЦ – цианэтилцеллюлоза

СЗ – степень замещения

M_w – средневзвешенная молекулярная масса

ДМАА – диметилацетамид

ДМФА – диметилформамид

ТФУК – трифторуксусная кислота

МХ – метиленхлорид

НКТР – нижняя критическая температура растворимости

ϕ^*_2 – объёмная доля полимера, при которой возникает ЖК фаза

x – осевое отношение макромолекул

T_ϕ – температура фазового разделения

ω_2 – массовая доля полимера

H – напряжённость магнитного поля

ΔT – разность между температурой ЖК фазового перехода в магнитном поле и температурой в отсутствие поля

M – намагниченность

σ – удельная намагниченность

ρ – плотность вещества

χ – магнитная восприимчивость

χ_ρ – удельная магнитная восприимчивость

E – энергия, запасаемая образцом в магнитном поле

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ II ЭТАПА

СОДЕРЖАНИЕ

Глава 1. Изучение механизма самосборки наноразмерных молекул эфиров целлюлозы, приводящей к фазовому жидкокристаллическому переходу в магнитном поле и в его отсутствие

- 1.1. Объекты исследования
- 1.2. Методика приготовления наносистем на основе эфиров целлюлозы
- 1.3. Методика определения размеров надмолекулярных частиц. Самоорганизация и механизм самосборки макромолекул и фазовые жидкокристаллические переходы в растворах эфиров целлюлозы
- 1.4. Рентгеноструктурный анализ системы ЦЭЦ – ДМАА
- 1.5. Расчёт количества макромолекул в надмолекулярных частицах
- 1.6. Влияние магнитного поля на размеры надмолекулярных частиц в растворах производных целлюлозы
- 1.7. Выводы

Глава 2. Исследование реологических свойств и структуры магниточувствительных систем в магнитном поле и в его отсутствие

- 2.1. Методика приготовления магниточувствительных систем
- 2.2. Методики исследования магниточувствительных систем
- 2.3. Результаты и их обсуждение
 - Водные суспензии FeO_x*
 - Водно-глицериновые суспензии FeO_x*
- 2.4. Выводы

Глава 3. Реологические свойства растворов гидроксиэтил- и гидроксипропил-целлюлозы в магнитном поле

- 3.1. Объекты исследования
- 3.2. Определение динамической вязкости растворов в магнитном поле и в его отсутствие
- 3.3. Результаты и их обсуждение
 - Система ГЭЦ– ДМФА*
 - Система ГПЦ – вода*
- 3.4. Выводы

Литература

Сокращения и условные обозначения

Глава 1. Изучение механизма самосборки наноразмерных молекул производных целлюлозы, приводящей к фазовому жидкокристаллическому переходу в магнитном поле и в его отсутствие

1.1. Объекты исследования

Полимеры

Гидроксипропилцеллюлоза производства фирмы «Hercules» (США), степень замещения (СЗ) 3 $M_w=0.95 \times 10^5$ (ГПЦ). Структурная формула приведена на рис. 1.1.1.

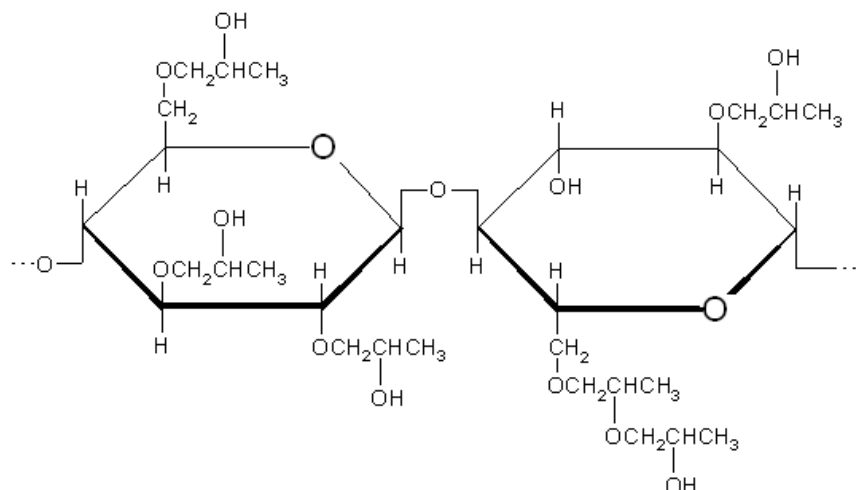


Рис. 1.1.1. Структурная формула гидроксипропилцеллюлозы. СЗ=3.

Цианэтилцеллюлоза (ЦЭЦ) ($M_w=0.90 \times 10^5$ СЗ=2,6) предоставлена Институтом высокомолекулярных соединений РАН (г. Санкт-Петербург). Структурная формула приведена на рис. 1.1.2.

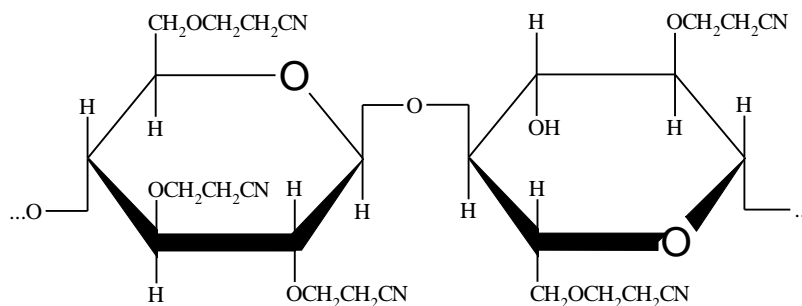


Рис. 1.1.2. Структурная формула цианэтилцеллюлозы. СЗ=2,6.

Гидроксиэтилцеллюлоза производства фирмы «Hercules - Aqualon» $C3=2,5$, $M_w=6.2 \times 10^4$ (ГЭЦ-1), $M_w=8.6 \times 10^4$ (ГЭЦ-2), $M_w=4.5 \times 10^5$ (ГЭЦ-3) (рис. 1.1.3)

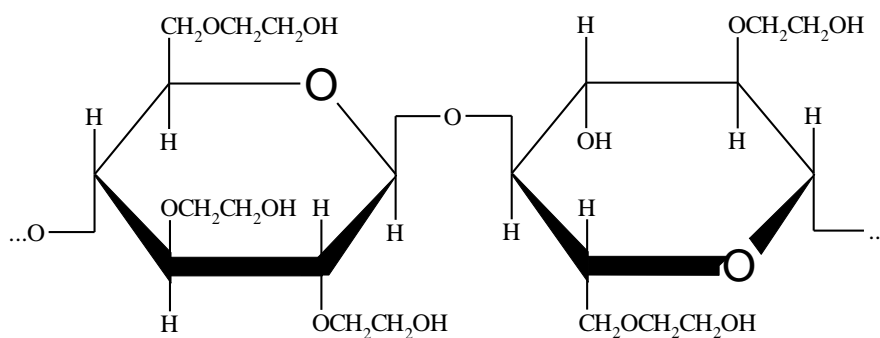


Рис. 1.1.3. Структурная формула гидроксиэтилцеллюлозы. $C3=2,5$.

Этилцеллюлоза (ЭЦ) производства фирмы «Hercules - Aqualon» $C3=1,5$, $M_w=1.56 \times 10^5$ (рис. 1.1.4).

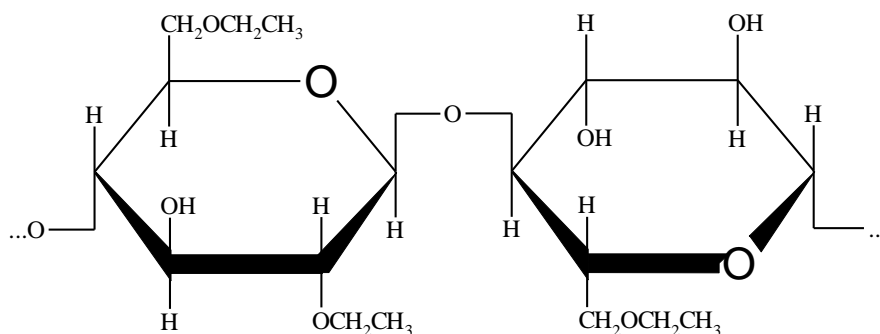


Рис. 1.1.4. Структурная формула этилцеллюлозы. $C3=1,5$.

Растворители

В качестве растворителей использовались: диметилформамид (ДМФА) квалификации «х.ч.», диметилацетамид (ДМАА) квалификации «х.ч.», этанол, бидистиллированная вода. Чистоту растворителей контролировали рефрактометрически.

1.2. Методика приготовления наносистем на основе эфиров целлюлозы

Наносистемы на основе эфиров целлюлозы готовили путём растворения приведённых выше эфиров целлюлозы в перечисленных растворителях. Растворы готовились в прямоугольных кюветах, в колбах и запаянных ампулах в зависимости о дальнейшего применения в течение месяца при температуре 298 К (в воде), 340 К (в этаноле), 350 К (в ДМАА, ДМФА).

1.3. Методика определения размеров надмолекулярных частиц. Самоорганизация и механизм самосборки макромолекул и фазовые жидкокристаллические переходы в растворах эфиров целлюлозы.

Радиусы супрамолекулярных частиц r_w (средневзвешенное значение) в умеренно концентрированных и концентрированных растворах определяли методом спектра мутности, который был предложен Heller с сотрудниками [1 - 3] и развит Клепиным с сотрудниками [4]. Метод применим как для изучения коллоидных систем, так и для изучения надмолекулярных частиц в растворах полимеров в широком диапазоне составов.

При прохождении пучком света расстояния x в кювете с раствором убывает его интенсивности за счёт рассеяния ($-dI$) на пути dx пропорциональна интенсивности на расстоянии x (I_x) и dx :

$$I = I_x dx \quad (1.3.1)$$

Тогда интенсивность прошедшего пучка света через кювету с толщиной раствора l представляется уравнением Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \exp \left(-\tau l \right) \quad (1.3.2)$$

Таким образом, мутность τ определяет количество световой энергии, рассеянной за единицу времени единицей объёма коллоидной системы во всех направлениях, в расчёте на единицу интенсивности падающего пучка. τ численно равна обратной величине средней длины свободного пробега светового кванта в дисперсной системе.

Плавный характер зависимости $\tau = \tau(\lambda)$ на небольшом интервале длин волн $\Delta\lambda$ позволяет аппроксимировать спектр мутности соотношением Ангстрема:

$$\tau \sim \lambda^{-n} \quad (1.3.3)$$

Показатель степени или волновой экспонент n в уравнении 1.3.3 является безразмерной функцией относительного размера частиц α и относительного показателя преломления m и может быть представлен в явном виде:

$$n = -\frac{\partial \lg \tau}{\partial \lg \lambda} \quad (1.3.4)$$

Поскольку на практике с помощью спектрофотометров измеряется оптическая плотность $A = \lg I_0/I$, выразим τ через неё:

$$\tau = 2,303A/l \quad (1.3.5)$$

Подставим 1.3.5 в уравнение 1.3.4 и, принимая l постоянной величиной, получим:

$$n = -\frac{\partial \lg A}{\partial \lg \lambda} = -\frac{\partial \ln A}{\partial \ln \lambda} \quad (1.3.4^*)$$

В работе строили графики зависимости $\ln A - \ln \lambda$ для каждого раствора, по наклону прямой находили значение n . Для определения оптической плотности использовали спектрофотометры КФК-3 и Helios α .

Относительный показатель преломления рассеивающих свет частиц рассчитывали по уравнению:

$$m_{отн} = \frac{n_{d \text{ полимера}}}{n_{d \text{ растворителя}}} \quad (1.3.6)$$

где $n_{d \text{ пол}}$ и $n_{d \text{ р}}$ показатели преломления полимера и растворителя соответственно, взятые из литературных данных [4].

Из литературных данных [4] находили значения относительного размера α по значениям $m_{отн}$ и n . Параметр α связан со средневзвешенным радиусом рассеивающих свет частиц $\overline{r_w}$ выражением:

$$\alpha = \frac{2\pi\overline{r_w}}{\lambda_{cp}} \quad (1.3.7)$$

где λ_{cp} - длина волны проходящего в среде раствора света:

$$\lambda_{cp} = \frac{\lambda_0}{n_{d \text{ растворителя}}} \quad (1.3.8)$$

где λ_0 - длина волны света в вакууме, отвечающая середине прямолинейного участка графика $\ln A - \ln \lambda$.

Для определения размеров рассеивающих свет частиц методом спектра мутности растворы готовились в прямоугольных кюветах для спектрофотометров.

На рис. 1.3.1 – 1.3.6 представлены концентрационные зависимости оптической плотности A для систем: ЦЭЦ – ДМАА, ГПЦ 1 – этанол, вода, ГЭЦ – 1 – вода, ГЭЦ-2 – ДМАА, ДМФА, ГЭЦ-1 – ДМФА, вода, ЭЦ – ДМАА. Пунктирные линии отделяют область изотропных (I) от области анизотропных (II) растворов.

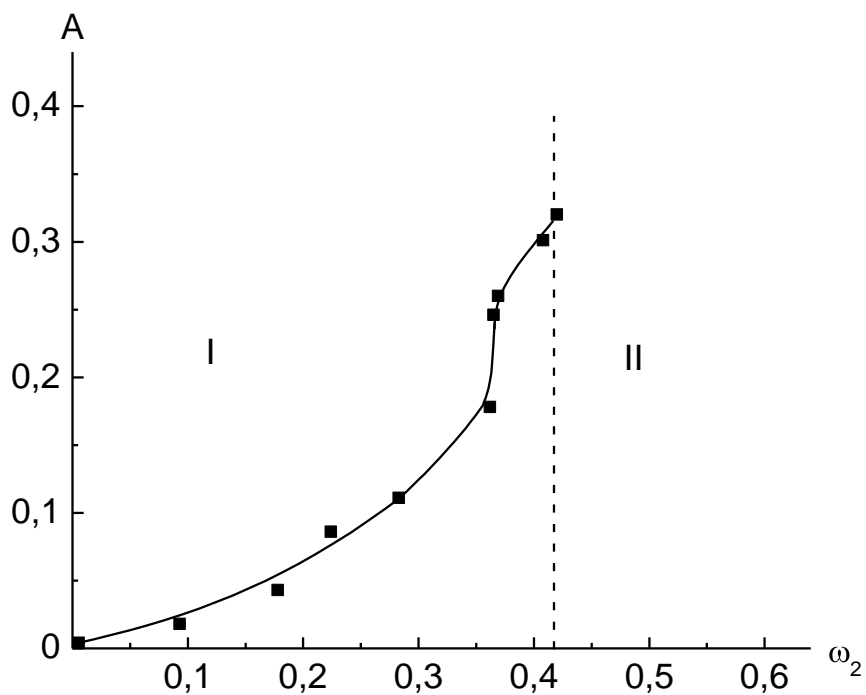


Рис. 1.3.1. Концентрационная зависимость оптической плотности для системы ЦЭЦ – ДМАА. I – область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов. $T=298\text{ К}$. $\lambda=490\text{ нм}$.

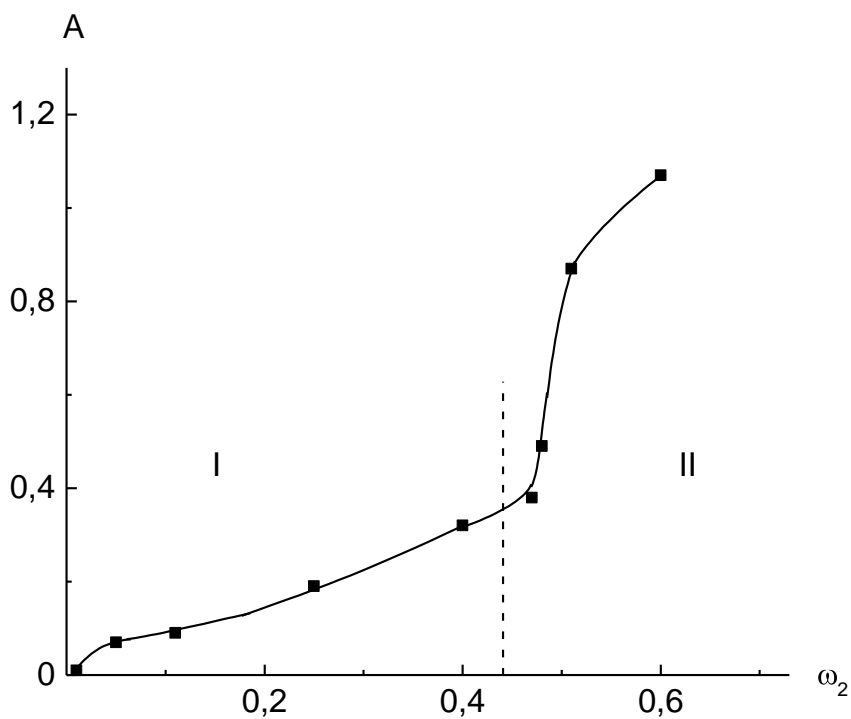


Рис. 1.3.2. Концентрационная зависимость оптической плотности для системы ГПЦ-1 – этанол. I – область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов. $T=298\text{ К}$. $\lambda=490\text{ нм}$.

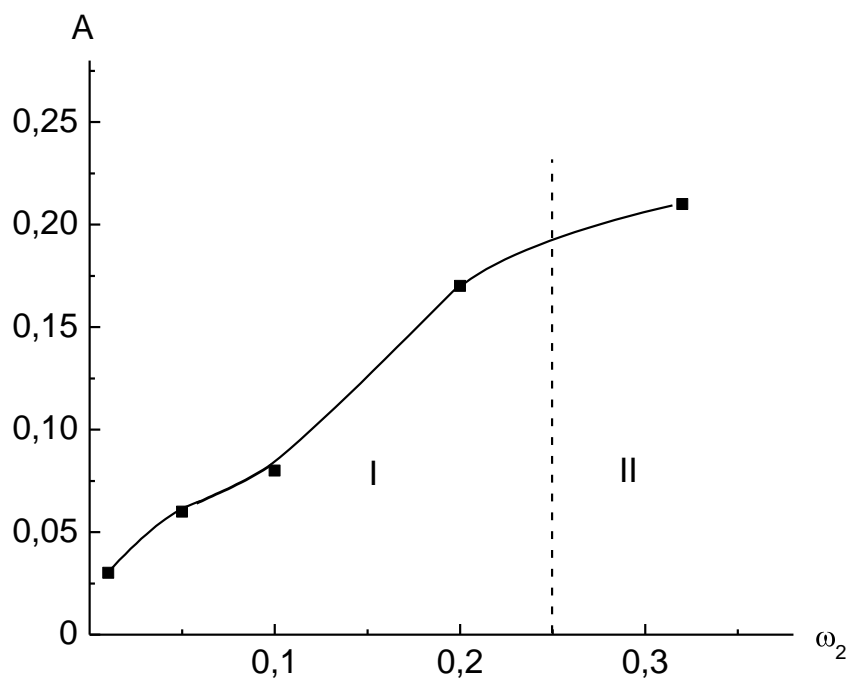


Рис. 1.3.3. Концентрационная зависимость оптической плотности для системы ГПЦ-1 – вода. I– область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов. $T=298\text{ К}$. $\lambda=490\text{ нм}$.

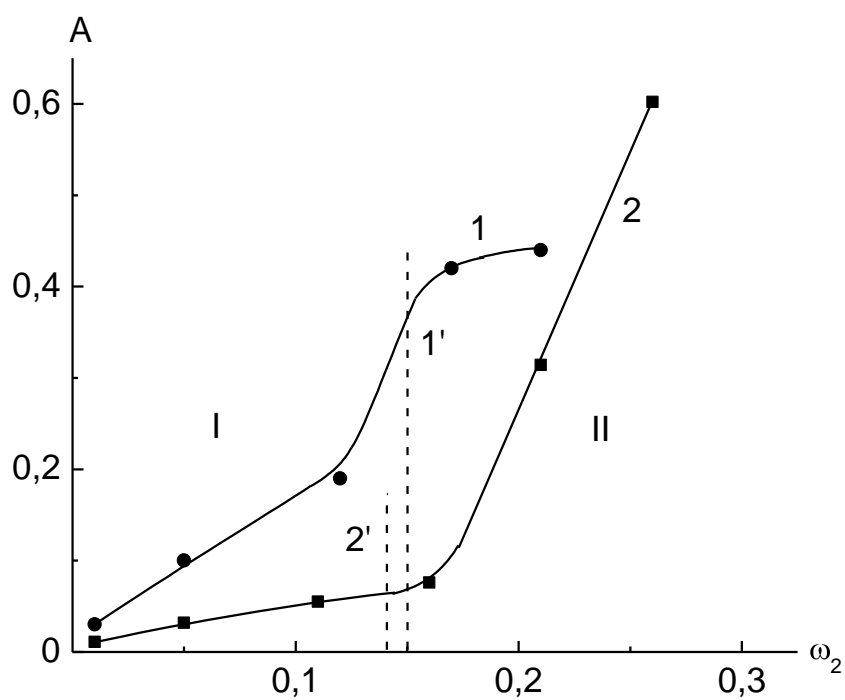


Рис. 1.3.4. Концентрационные зависимости оптической плотности для систем ГЭЦ-1 – вода (1) и ГЭЦ-3 – вода (2). 1', 2' – фазовая граница системы ГЭЦ-1 – вода и ГЭЦ-3 – вода соответственно. I– область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов. $T=298\text{ К}$. $\lambda=490\text{ нм}$.

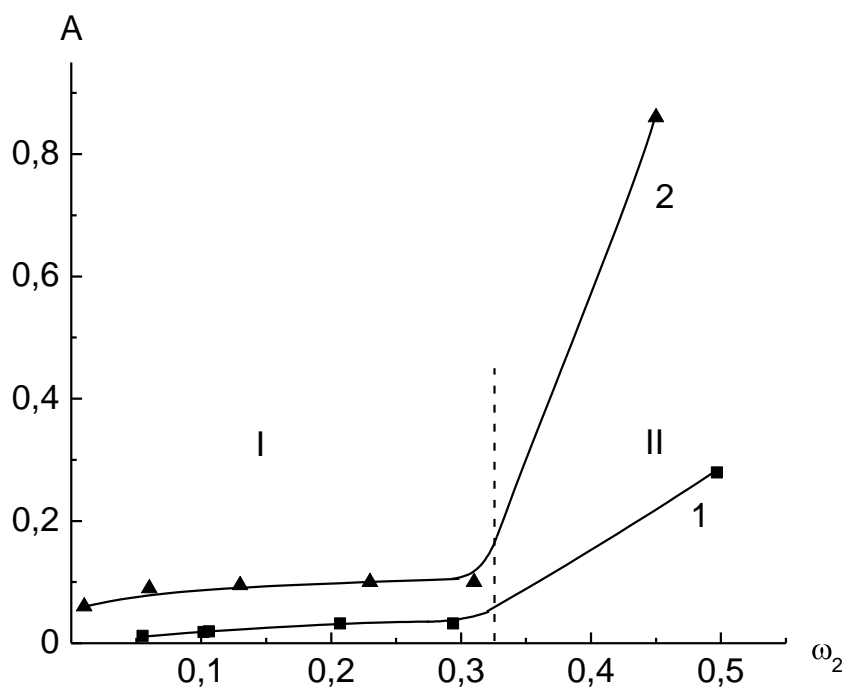


Рис. 1.3.5. Концентрационные зависимости оптической плотности для систем ГЭЦ-2 – ДМФА (1) и ГЭЦ-1 – ДМФА (2). I– область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов. $T=298\text{ К}$. $\lambda=490\text{ нм}$.

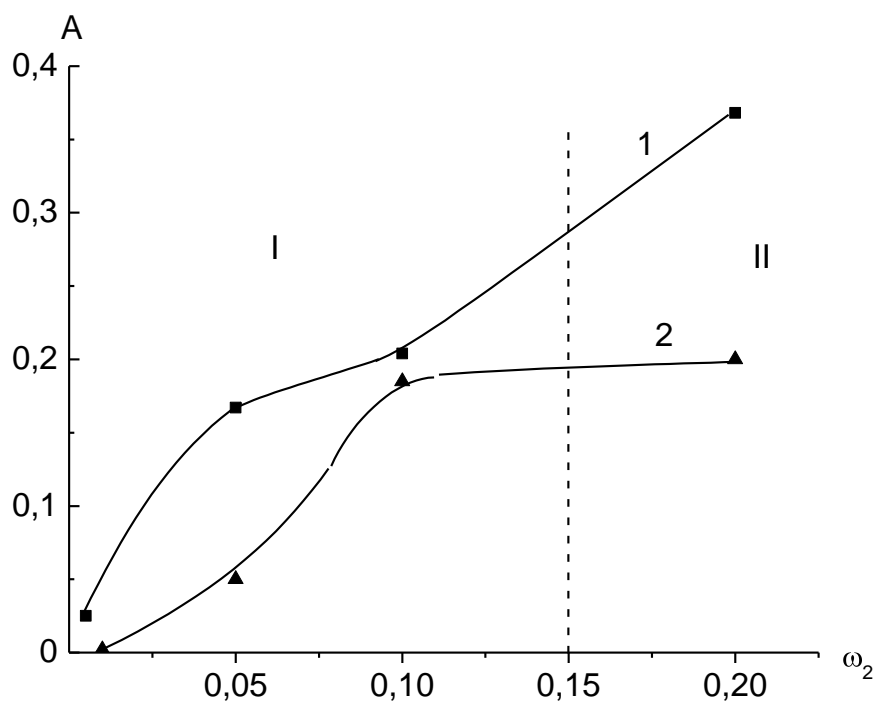


Рис. 1.3.6. Концентрационные зависимости оптической плотности для систем ГЭЦ-2 – ДМАА (1) и ЭЦ – ДМАА (2). I– область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов. $T=298\text{ К}$. $\lambda=490\text{ нм}$.

Видно, что с увеличением концентрации наблюдается возрастание оптической плотности. Это свидетельствует о процессе структурообразования в системах и должно проявляться в увеличении размеров рассеивающих свет частиц r_w . Как следует из сопоставления с фазовыми диаграммами, наиболее резкое возрастание A наблюдается при образовании ЖК фаз. Аналогичные данные были получены в работе [5], авторы которой обнаружили для систем поли- γ -бензил-L-глутамат (ПБГ) – дихлоруксусная кислота и ПБГ – ДМФА возрастание избыточного светорассеяния растворов с увеличением концентрации полимера. Авторы [6] связывают это явление с приближением системы к концентрации перехода в анизотропное состояние и с фазовым превращением. При этом в работе [5] указывается, что переход в ЖК-состояние подготавливается в изотропном растворе в основном у полимеров, макромолекулы которых имеют конформацию стержня или спирали. В этой работе были рассчитаны размеры флуктуаций концентрации и анизотропии, однако размеры рассеивающих свет частиц не были определены.

Необходимые для расчета r_w типичные зависимости логарифма оптической плотности от логарифма длины волны приведены на рис. 1.3.7 для системы ГПЦ – этанол.

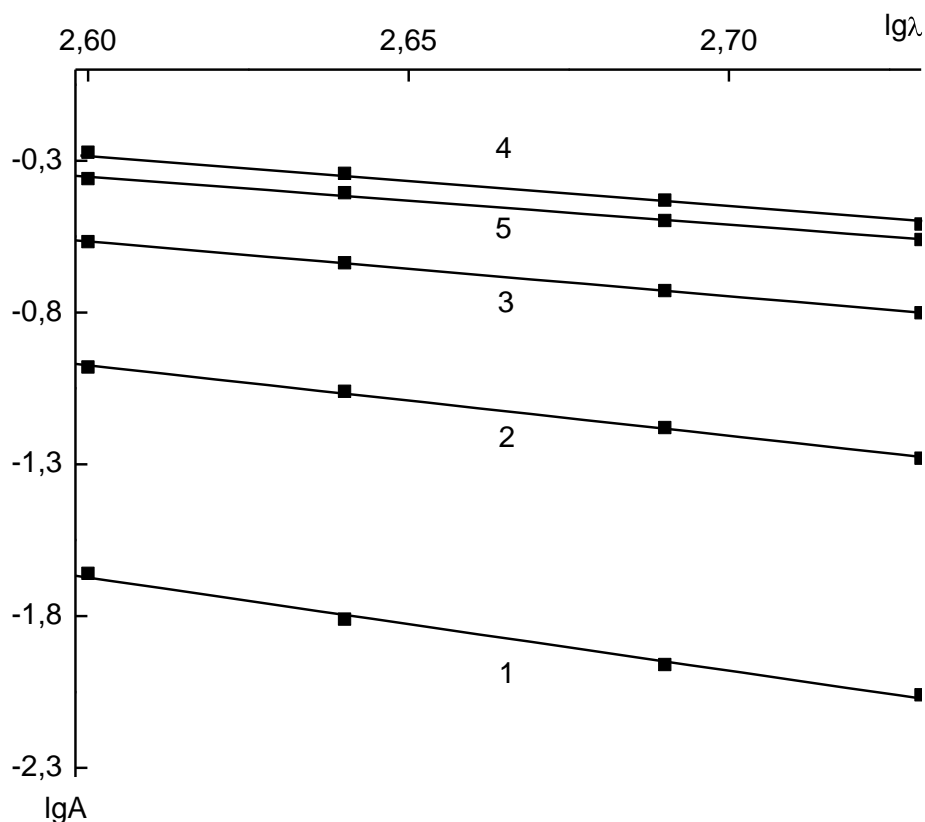


Рис. 1.3.7. Типичные зависимости логарифма оптической плотности от логарифма длины волны растворов ГПЦ 1 в этаноле: $\omega_{\text{ГПЦ}}=0.01$ (1), 0.05 (2), 0.11 (3), 0.25 (4) и 0.40 (5).

Аналогичные данные получены для остальных перечисленных выше систем. Наблюдается уменьшение A с ростом длины волны, что согласуется с уравнением Ангстрема $A \sim \lambda^{-n}$ [4]. Поскольку литературные данные о величинах показателей преломления n_D ГПЦ и n_D ЦЭЦ отсутствовали, то они были рассчитаны методом Фогеля [7]. Согласно Фогелю, молекулярная рефракция полимера $MR = n_{d \text{ полимер}} \cdot m$, где m – молекулярная масса звена, $n_{d \text{ полимер}}$ – показатель преломления полимера.

В литературе [7] приведены следующие групповые вклады в молекулярную рефракцию для $\lambda = 589$ нм: $R_{CH_3} = 17.66$, $R_{CH_2} = 20.64$, $R_{CH} = 23.49$, $R_{O \text{ ацетальный}} = 22.99$, $R_{OH \text{ вторичный}} = 23.95$, $R_{O \text{ эфир}} = 23.18$, $R_{CN} = 36.67$. Рассчитанные по этим данным молекулярные рефракции составили: для ГПЦ $MR = 510.83$ и показатель преломления $n_d = MR/m = 1.52$; для ЦЭЦ $MR = 456.58$ и показатель преломления $n_D = 1.52$. Полученные значения n_d удовлетворительно согласуются с величинами показателей преломления эфиров целлюлозы [8] при $T = 294$ К: $n_d = 1.54$ (ацетат целлюлозы, частично омыленный), $n_d = 1.501$ (нитроцеллюлоза) $n_d = 1.47 - 1.52$ (бензилцеллюлоза), $n_d = 1.497$ (метилцеллюлоза) при $T = 298$ К. Литературное значение n_d для ГЭЦ равно $n_d^{21} \text{ ГЭЦ} = 1.51$ [9], а для ЭЦ $n_d^{21} = 1.653$ [10].

В табл. 1.3.1 приведены экспериментально определённые средневзвешенные диаметры (d_w) рассеивающих свет частиц и рассчитанные по данным о сегментах Куна (A_K) и контурных длинах (L) цепей среднеквадратичные расстояния между концами цепей ($(h^2)^{1/2}$). Известно, что молекулярный клубок, описываемый в терминах модели Куна, становится гауссовым при $N \approx 10$ [11]. Поэтому для всех полимеров рассчитывали среднеквадратичные расстояния между концами цепей $(h^2)^{1/2}$ с помощью уравнения

$$(h^2)^{1/2} = \sqrt{NA} \quad (1.3.9)$$

где A – сегмент Куна, N – число сегментов в макромолекуле.

Расчёт контурных длин молекул эфиров целлюлозы проводили по уравнению

$$L = nl \quad (1.3.10)$$

где l – длина целлобиозного остатка, равная 1.03 нм [12], n – число целлобиозных остатков в макромолекуле.

Таблица 1.3.1.

Средневзвешенные диаметры (d_w) рассеивающих свет частиц в растворах, сегменты Куна (A_k), контурные длины (L) и среднеквадратичные расстояния между концами цепи $((h^2)^{1/2})$ макромолекул эфиров целлюлозы. $T=298\text{ K}$.

Система	d_w , нм	A_k нм [20]	L , нм	$(h^2)^{1/2}$, нм
ЦЭЦ - ДМАА ($\omega_2=0,05$)	114	~ 20	156	60
ЦЭЦ - ДМФА ($\omega_2=0,05$)	304	~ 20	156	60
ГПЦ-1 - этанол ($\omega_2=0,05$)	320	21.4	152	64
ГПЦ-1 – вода ($\omega_2=0,05$)	180	~ 21.4	152	64
ГЭЦ-3 – вода ($\omega_2=0,05$)	280	~ 16	852	118
ГЭЦ-1 – вода ($\omega_2=0,05$)	1780	~ 16	117	45
ГЭЦ-1 – ДМФА ($\omega_2=0,05$)	2480	~ 16	117	45
ГЭЦ-2 – ДМФА ($\omega_2=0,05$)	1600	~ 16	163	51
ГЭЦ-2 – ДМАА ($\omega_2=0,05$)	1800	~ 16	163	51
ЭЦ - ДМАА ($\omega_2=0,05$)	584	~ 16	410	80

Из сопоставления величин d_w и $(h^2)^{1/2}$ следует, что при $\omega_2=0,05$ рассеивающие свет частицы являются крупными надмолекулярными частицами.

Концентрационные зависимости рассчитанных средневзвешенных значений радиусов надмолекулярных частиц приведены на рис. 1.3.8 – 1.3.11. Пунктирные линии отделяют область изотропных (I) от области анизотропных (II) растворов.

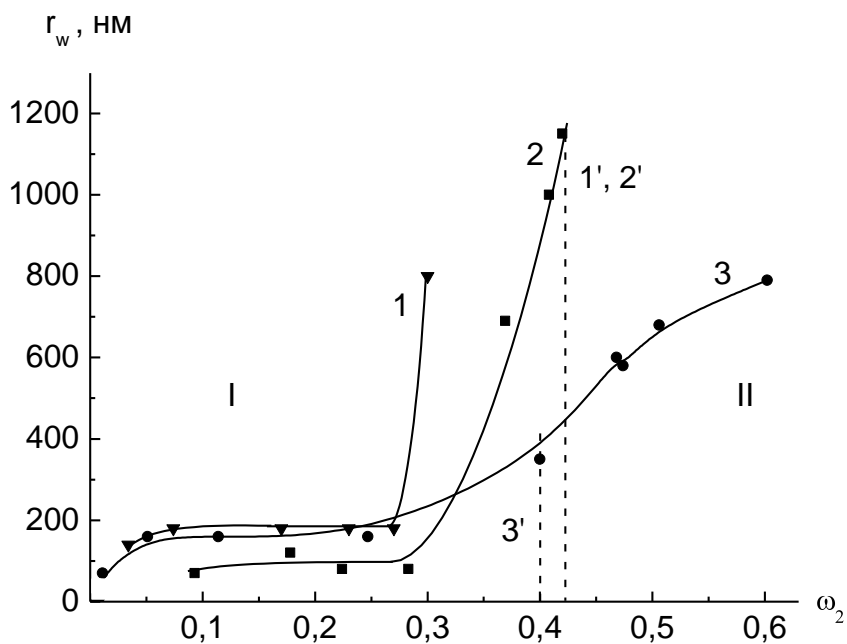


Рис. 1.3.8. Концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц для систем: ЦЭЦ – ДМФА (1), ЦЭЦ – ДМАА (2), ГПЦ-1 – этанол (3). I– область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов. 1', 2', 3' – соответствующие фазовые границы. $T=298$ К.

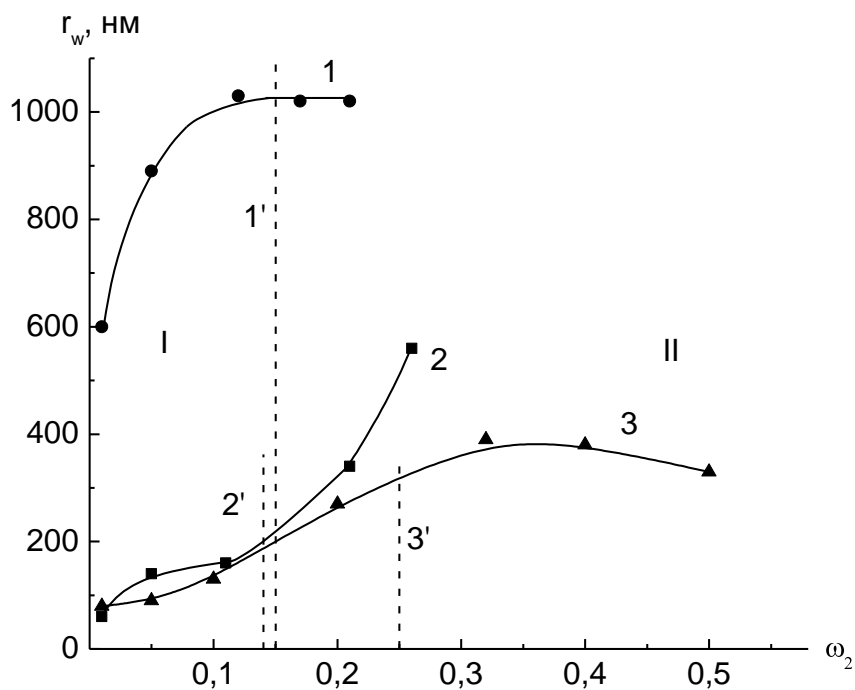


Рис. 1.3.9. Концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц для систем: ГЭЦ-1 – вода (1), ГЭЦ-3 – вода (2), ГПЦ-1 – вода (3). I– область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов. 1', 2', 3' – соответствующие фазовые границы. $T=298$ К.

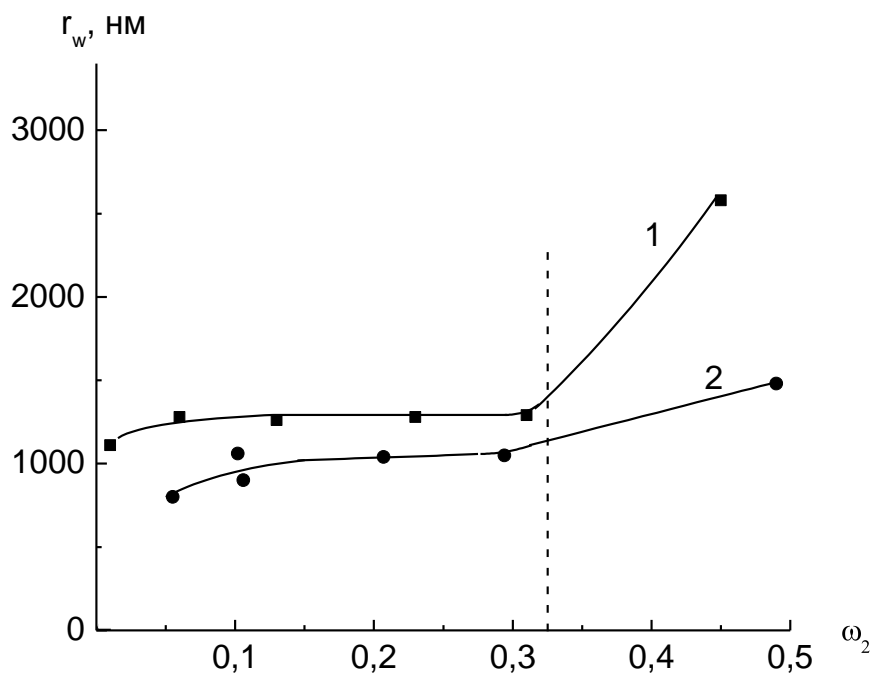


Рис 1.3.10. Концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц систем ГЭЦ-1 – ДМФА (1), ГЭЦ-2 – ДМФА. I– область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов. $T=298$ К.

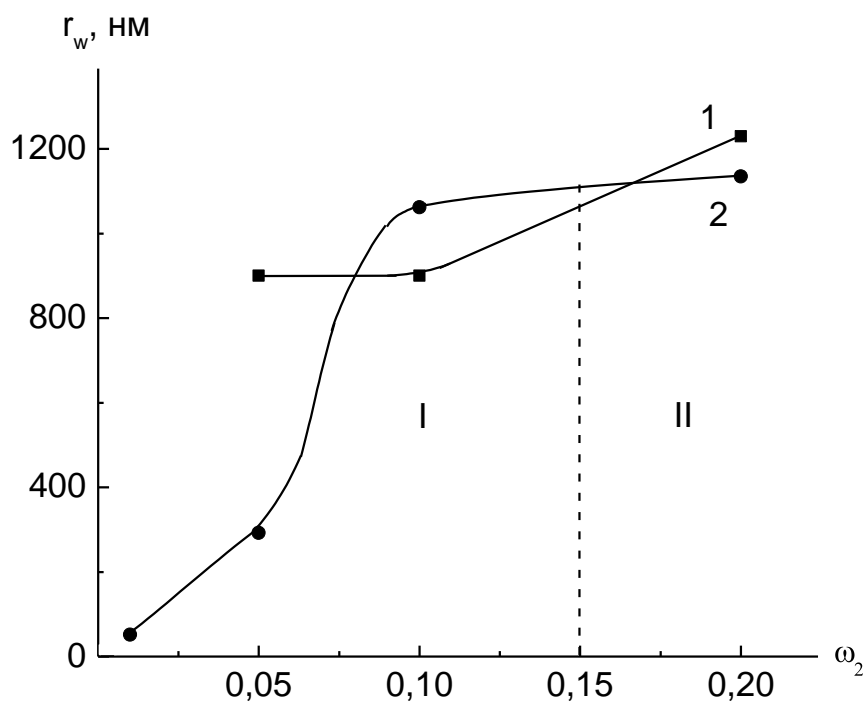


Рис 1.3.11. Концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц систем ГЭЦ-2 – ДМАА (1), ЭЦ – ДМАА (2). I– область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов. $T=298$ К.

Из таблицы 1.3.1 и рисунков 1.3.8-1.3.11 видно, что для систем ЦЭЦ – ДМАА, ЦЭЦ – ДМФА, ГПЦ-1 – этанол, ГПЦ-1 – вода, ГЭЦ-3 – вода при концентрации полимера до 5 % средневзвешенные диаметры рассеивающих свет частиц не превышают 320 нм, для системы ЭЦ – ДМАА составляют 584 нм, а для систем ГЭЦ-1 – вода, ГЭЦ-1 – ДМФА, ГЭЦ-2 – ДМФА и ГЭЦ-2 – ДМАА варьируются от 1600 до 2480 нм. Исходя из значений $(h^2)^{1/2}$, видно, что рассеивающие свет частицы состоят из нескольких макромолекул, за исключением систем на основе ГЭЦ, в которых, вероятно, не образуются молекулярно-дисперсные растворы. Согласно литературным данным [13] при полном замещении гидроксильных групп в макромолекулах целлюлозы наблюдается растворимость на молекулярном уровне, а при частичном замещении производные целлюлозы, как правило, не растворяются до одиночных макромолекул. Крупные рассеивающие свет частицы, вероятно, являются остатками первоначальной структуры полимера, стабилизированной большим количеством прочных водородных связей между соседними гидроксильными группами. В результате неполного замещения остаётся некоторая часть этих связей, не разрушенных растворителем, и в растворах наблюдаются агрегаты большого размера [13].

Наиболее резкое возрастание размеров частиц наблюдается при образовании ЖК фазы. Следует отметить, что почти для всех систем в определённом диапазоне концентраций наблюдается практически неизменные размеры частиц.

Полученные данные позволяют предложить следующий механизм самосборки макромолекул эфиров целлюлозы, предшествующий ЖК переходу. В разбавленных растворах существуют ассоциаты, состоящие из нескольких макромолекул, или коллоидные частицы. В районе концентраций до $\omega_2 \approx 0.05$ образуются устойчивые по размерам надмолекулярные частицы – «пакеты».

Термин «пакет» давно применяется в физике. Например, волновой пакет – определённая совокупность волн, ограниченная во времени и пространстве. Так, в квантовой механике описание частицы в виде волновых пакетов способствовало принятию статистической интерпретации квадрата модуля волновой функции.

В работе под термином «пакет» понимается устойчивая надмолекулярная частица с достаточно стабильными размерами, которая является предшественником ЖК фазы. Эти надмолекулярные частицы содержат как полимер, так и связанный растворитель. Как следует из рисунков 1.3.8 – 1.3.11, в области умеренно концентрированных растворов размеры «пакетов» практически не меняются в определённом диапазоне концентраций, зависящем от системы. С дальнейшим увеличением концентрации полимера в растворах увеличивается число «пакетов» (зародышей новой ЖК фазы) с сохранением их размеров. Переход систем в полностью ЖК состояние вызван агрегированием «пакетов» с

образованием крупных частиц размером в тысячи нанометров. Очевидно, что эти крупные частицы состоят из большого числа макромолекул.

1.4. Рентгеноструктурный анализ системы ЦЭЦ – ДМАА

Для расчета числа макромолекул в надмолекулярных частицах наиболее детально была изучена система ЦЭЦ – ДМАА. Методом РСА исследована структура растворов ЦЭЦ в ДМАА в широком диапазоне составов. Дифрактограммы системы ЦЭЦ – ДМАА представлены на рис. 1.4.1, 1.4.2.

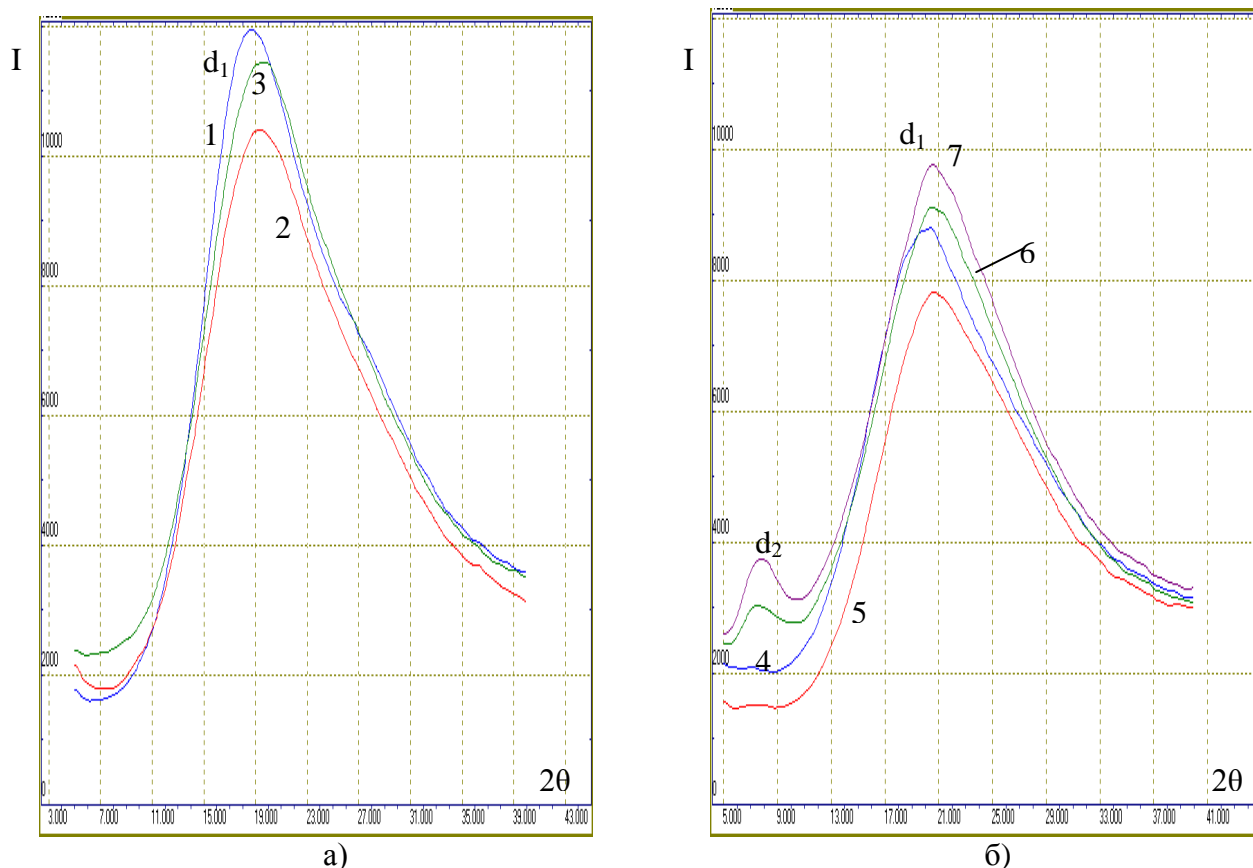


Рис. 1.4.1. Дифрактограммы растворов ЦЭЦ в ДМАА при 298 К. $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$, шаг $2\theta=0,05^\circ$, экспозиция 8 с. (d_1 и d_2 межплоскостные расстояния). Bruker D8 Advance.

№ дифрактограммы	ω_2	$d_1, \text{ \AA}$	$d_2, \text{ \AA}$
1	0,08	4,75	-
2	0,16	4,59	-
3	0,25	4,56	-
4	0,35	4,36	12,49
5	0,43	4,31	11,91
6	0,48	4,34	11,83
7	0,50	4,32	11,37

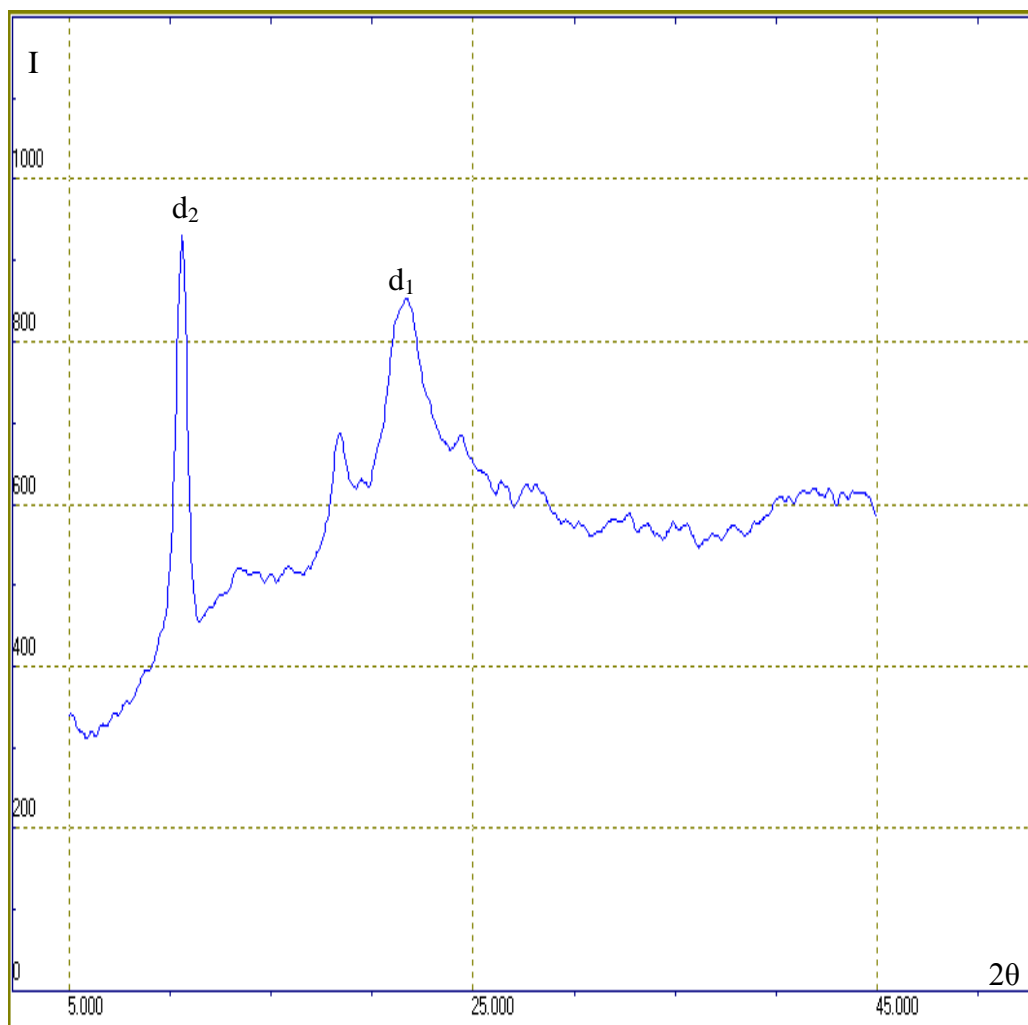


Рис. 1.4.2. Дифрактограмма индивидуальной ЦЭЦ при 298 К. $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$, шаг $2\theta=0,05^\circ$, экспозиция 8 с. ($d_1 = 4,1 \text{ \AA}$, $d_2 = 8,4 \text{ \AA}$). (d_1 и d_2 межплоскостные расстояния). Bruker D8 Advance.

Обнаружено изменение левого плеча и возникновение пика в области средних углов начиная с концентрации полимера $\omega_2=0,35$ (рис. 1.4.1 б), который при возрастании концентрации полимера смещается в область больших углов, увеличивается по интенсивности и сохраняется в индивидуальной ЦЭЦ в виде типичного кристаллического пика (рис. 1.4.2). Подобные дифрактограммы возможно интерпретировать с точки зрения образования спиральной конформации макромолекул. О спиральных конформациях жесткоцепных макромолекул целлюлозы и ее эфиров говорится в работах [12, 14 - 17]. Конформационный переход клубок–спираль был обнаружен для системы ПБГ – ДМФА [18]. Именно с ориентацией спиралей связывается возникновение ЖК фазы в системе ПБГ – ДМФА [18] и в системе Na-поли-L-глутамат – вода [19]. В работе [20] предложена схема строения цепи ПБГ в конформации спирали, в которой имеется плотная центральная часть и периодически расположенные заместители по бокам. Схематическое изображение этой конформации при условии плотной упаковки приведено на рис. 1.4.3.

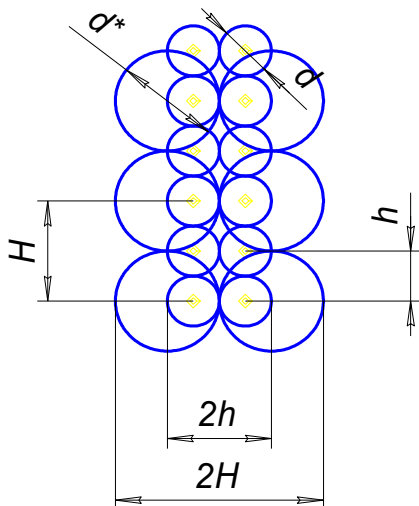


Рис. 1.4.3. Схематическое изображение конформации спирали. h – малый шаг спирали, H – большой шаг спирали, p – степень полимеризации, $5,15 \text{ \AA}$ – длина звена производного целлюлозы.

В данном случае в представленной спирали малый шаг (h) соответствует глюкопиранозным циклам и проявляется на дифрактограммах пиком в области больших углов, большой шаг (H) – периодическому расположению заместителей в звеньях эфиров целлюлозы и проявляется на дифрактограммах пиком в области средних углов. Малый шаг (h) соответствует межплоскостному расстоянию, определяемому из положения пика в области больших углов, большой шаг (H) – межплоскостному расстоянию, определяемому из положения пика в области средних углов. Межплоскостные расстояния вычисляли по формуле Вульфа-Брэггов [21]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.4.1)$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – угловое положение максимума пика, n – порядок отражения ($n=1$), λ – длина волны.

Зная большой шаг спирали H , можно оценить её диаметр (D) (при условии плотной упаковки):

$$D = 2H \quad (1.4.2)$$

Для вычисления длины спирали используются следующие формулы [22]:

$$L_{\text{витка}} = \pi h \sqrt{1 + \frac{1}{\pi^2}} = 3.2969h \quad (1.4.3)$$

$$L_{\text{спирали}} = \frac{L_{\text{контурная}}}{L_{\text{витка}}} h = \frac{L_{\text{контурная}}}{3.2969} \quad (1.4.4)$$

$$L_{\text{контурная}} = 5.15 * p \quad (1.4.5)$$

где p – степень полимеризации, 5.15 \AA – длина глюкопиранозного остатка [12], $L_{\text{контурная}}$ – контурная длина макромолекулы, $L_{\text{витка}}$ – длина витка спирали, $L_{\text{спирали}}$ – контурная длина спирали. В использованной модели контурная длина спирали зависит только от степени полимеризации p (формула 1.4.4).

Экспериментально найденные значения больших и малых периодов спирали (см. подпись к рис. 1.4.1) по порядку величины соответствуют данным, полученным расчётными методами для молекул ПБГ [20]. Следовательно в системе ЦЭЦ -ДМАА при концентрации полимера $\omega_2 < 0.35$ молекулы ЦЭЦ находятся в конформации клубка, а при концентрации $\omega_2 = 0.35$ и большей – в жёсткой спиральной конформации. При этом именно спирали образуют мезофазу. Конформационный переход клубок – спираль при увеличении концентрации полимера реализуется также в растворах ПБГ, и спирализованные молекулы ПБГ образуют мезофазу [23]. В работах [20, 23 - 25] также говорится о том, что переход в ЖК состояние связан с переходом клубок – спираль при увеличении концентрации раствора.

На рис. 1.4.4 приведена зависимость от концентрации полимера малого и большого шага спиралей молекул ЦЭЦ в системе ЦЭЦ - ДМАА. Чем больше в системе растворителя, тем сильнее он разрыхляет спираль, тем больше становится её шаг. Ещё раз заметим, что спиральная конформация молекул ЦЭЦ реализуется при концентрации полимера $\omega_2 \geq 0.35$.

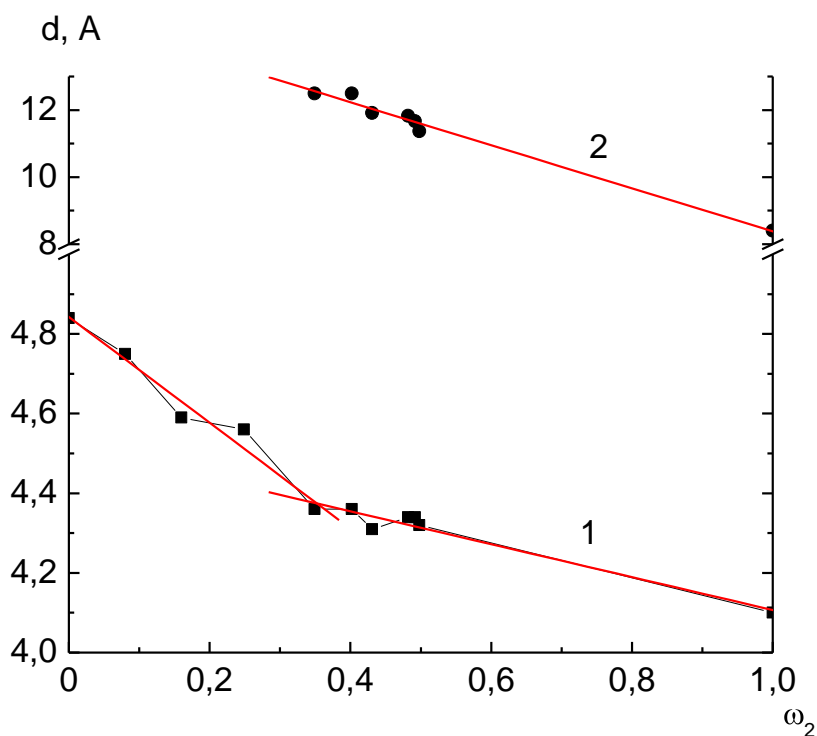


Рис. 1.4.4. Зависимость от концентрации полимера величины малого (1) и большого (2) шага спиралей молекул ЦЭЦ в системе ЦЭЦ – ДМАА. $T=298 \text{ K}$.

1.5. Расчёт количества макромолекул в надмолекулярных частицах системы ЦЭЦ - ДМАА

Поскольку в растворах ЦЭЦ в ДМАА реализуются две различные конформации макромолекул, то и подходы к определению количества макромолекул, входящих в надмолекулярные частицы, также различны.

Для растворов макромолекул с конформацией клубка определяли диаметр шара, в который помещается макромолекула:

$$d_{\text{шара}} = \bar{M}^{0.75} = \sqrt{NA} \quad (1.5.1)$$

При этом сольватация макромолекул учитывается автоматически. Подсчёт шаров, которые входят в сферу, отвечающую ассоциату, производится графически (рис. 1.5.1).

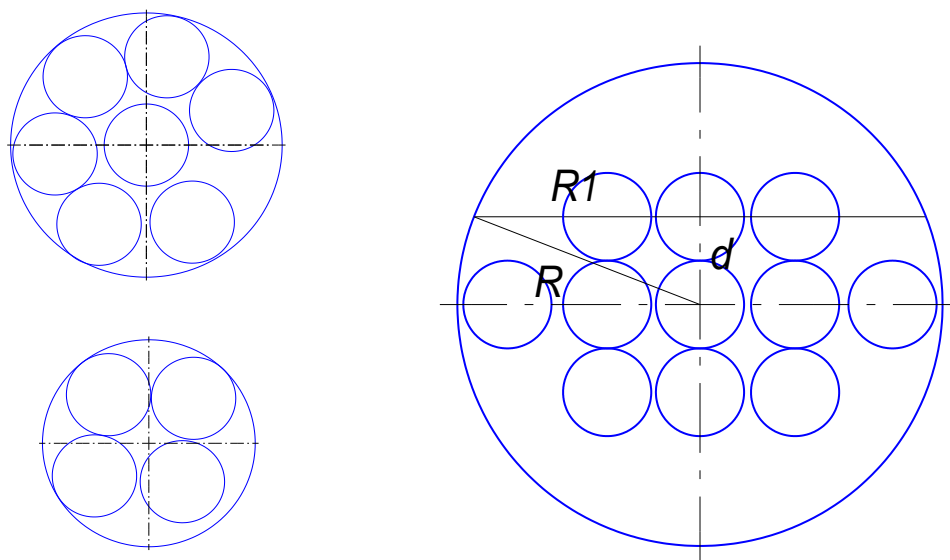


Рис. 1.5.1. Схема подсчёта числа молекул в конформации клубка в ассоциате по слоям. Слева – сечения слоёв.

Вначале рассматриваем заполнение самого большого шарового слоя ассоциата: центральной части. Высота шарового слоя равна диаметру макромолекулярного клубка. Центральный шаровой слой выделяется так, как показано на рис. 1.5.1. Заполнение слоёв происходит по принципу наибольшего количества макромолекул, но сферы, в которые они вписываются, не должны перекрываться. Достаточно подсчитать количество макромолекул в центральном шаровом слое и в одном из отсекаемых сегментов. Тогда количество макромолекул N , входящих в ассоциат, определится по формуле:

$$N = N_{\text{центр}} + 2N_{\text{сегм}} \quad (1.5.2)$$

Следует отметить, что в представленной схеме не учитывается набухание и возможное взаимопроникновение клубков. Однако это легко можно учесть введением коэффициента набухания в формулу (1.5.1) и возможностью перекрывания сфер, в которые вписываются макромолекулы.

Спираль рассматривали в виде цилиндра с диаметром D , который определяется как удвоенный большой шаг спирали из экспериментальных данных (см. рис. 1.4.1). Для расчёта количества макромолекул в НМЧ был использован наибольший шаг спирали 12.5 Å. При этом необходимо учитывать сольватацию полярных макромолекул. Так в работах [26, 27] обнаружено, что число молекул растворителя, связанное со звеном НЦ, ДАЦ, ТАЦ при бесконечном разведении, может изменяться от 1 до 12. В работе [28] показано, что концентрации возникновения полностью анизотропных опалесцирующих водных растворов ГПЦ (50 – 55 %) соответствует примерно 18 молекул воды на звено полимера. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению количества воды, приходящейся на звено ГПЦ и при $\omega_2=0.76$ мономерному звену соответствует лишь 6 молекул воды, т.е. ~ 2 молекулы воды на гидроксильную группу звена полимера. В работе [29] говорится, что при $c>45\%$ все молекулы ацетона связаны НЦ, при $c=45\%$ 6 молекул ацетона приходится на замещенное глюкозидное звено. Мы предположили наличие двойного сольватного слоя у макромолекул ЦЭЦ. Тогда параметры цилиндра, в который вписывается сольватированная макромолекула следующие:

$$L^* = L_{\text{спираль}} + 4d \quad (1.5.3)$$

$$D^* = D_{\text{спираль}} + 4d \quad (1.5.4)$$

$d=5,3$ Å (диаметр молекулы растворителя ДМАА) (рис. 1.5.2).

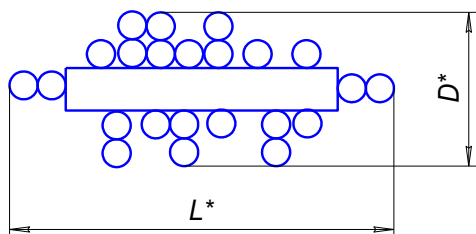


Рис. 1.5.2. Учёт сольватации макромолекул производных целлюлозы, находящихся в конформации спирали.

Макромолекулы при образовании жидкого кристалла имеют некоторый угол отклонения от оси упорядочения. Это отклонение описывается параметром порядка S , который

$$S = \frac{1}{2} \left[\langle \cos^2 \theta \rangle - 1 \right] \quad (1.5.5)$$

$$S = 0,63 \quad \theta \approx 30^\circ$$

для мезоморфного состояния лежит в пределах от 0.4 до 0.8 [30]. Для расчёта использовали значение 0.63, что соответствует углу $\theta \sim 30^\circ$. Далее рассчитывали параметры цилиндра в который вписывается сольватированная макромолекула при отклонении от продольной оси по формулам (рис. 1.5.3):

$$L' = L^* \cos \theta + D^* \sin \theta \quad (1.5.6)$$

$$D' = L^* \sin \theta + D^* \cos \theta \quad (1.5.7)$$

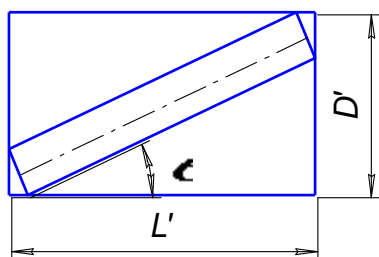


Рис. 1.5.3. Учёт отклонения макромолекул от оси упорядочения

Для подсчёта макромолекул, входящих в сферическую надмолекулярную частицу (НМЧ) радиусом r_w , последнюю заменили на куб с большей диагональю, равной диаметру НМЧ $2r_w$. Этот куб заполняли цилиндрами с параметрами L' , D' . Схема расчёта числа спиральных макромолекул в НМЧ приведена на рис. 1.5.4:

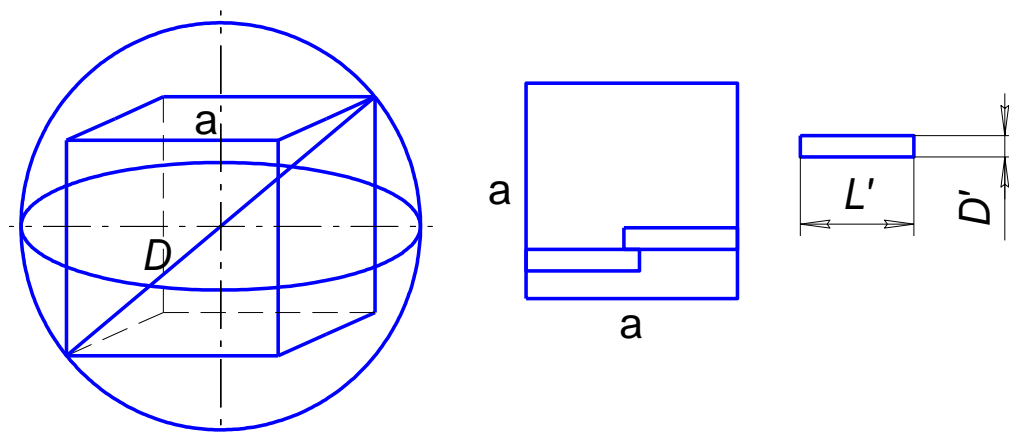


Рис. 1.5.4. Схема расчёта числа спиральных макромолекул в надмолекулярной частице.

Заполнение слоев производится по принципу наибольшего количества макромолекул. Расчет количества макромолекул, входящих в НМЧ, производили по нижеприведённым формулам:

$$\begin{aligned} a &= \frac{D}{\sqrt{3}} = \frac{2R}{\sqrt{3}} & R &= kL' & \frac{L'}{D'} &= \alpha \\ Q &= \text{Отбр} \frac{2}{\sqrt{3}} k \alpha \\ n &= \text{Отбр} \frac{2}{\sqrt{3}} k \\ N &= Q^2 n \end{aligned} \quad (1.5.8)$$

Параметры k и α вводятся для удобства расчёта. Функция «Отбр» в формулах означает то, что берётся целая часть числа. Q – количество слоёв цилиндров при заполнении куба, n – количество цилиндров, выстраивающихся осями вращения параллельно ребру куба.

На рис. 1.5.5 приведена концентрационная зависимость числа макромолекул ЦЭЦ в супрамолекулярных частицах. Видно, что в диапазоне массовых долей полимера 0.2 – 0.3 в НМЧ содержится 10 – 20 макромолекул. Вблизи фазового ЖК перехода НМЧ содержат $\sim 5 \times 10^4$ макромолекул. Такой же порядок числа макромолекул в надмолекулярных частицах в бензольных и циклогексановых растворах полистирола [31].

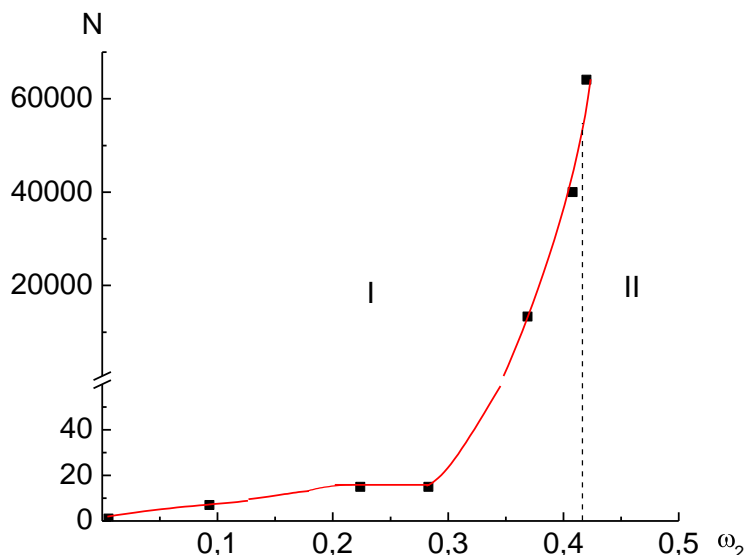


Рис. 1.5.5. Зависимость числа макромолекул в НМЧ системы ЦЭЦ – ДМАА при 298 К. I – изотропная область, II – анизотропная область.

1.6. Влияние магнитного поля на размеры надмолекулярных частиц в растворах производных целлюлозы

Для изучения влияния магнитного поля на размеры надмолекулярных частиц в зазор между полюсами электромагнита EMX PLUS фирмы «Bruker» (рис. 1.6.1) помещали кювету с раствором полимера, которую выдерживали при напряжённости поля 9 кЭ в течение 50 минут. Затем проводили измерения оптической плотности в течение 5-10 мин после прекращения воздействия магнитного поля. Растворы обрабатывали магнитным полем в поперечном и продольном направлении относительно направления светового пучка.

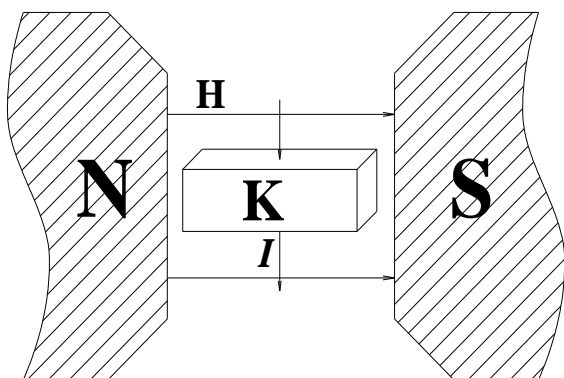


Рис. 1.6.1. Схема проведения эксперимента в магнитном поле (вид сверху).

N и S – полюса электромагнита, K – кювета, H – вектор напряжённости магнитного поля, I – световой поток.

Исследовано влияние магнитного поля на оптические свойства и размеры надмолекулярных частиц для систем: ЭЦ – ДМАА, ГЭЦ-1 – ДМФА и ГЭЦ-1 – вода. Для всех перечисленных систем обнаружено изменение оптической плотности, причем для системы ЭЦ – ДМАА это проявлялось наиболее отчётливо (рис. 1.6.2).

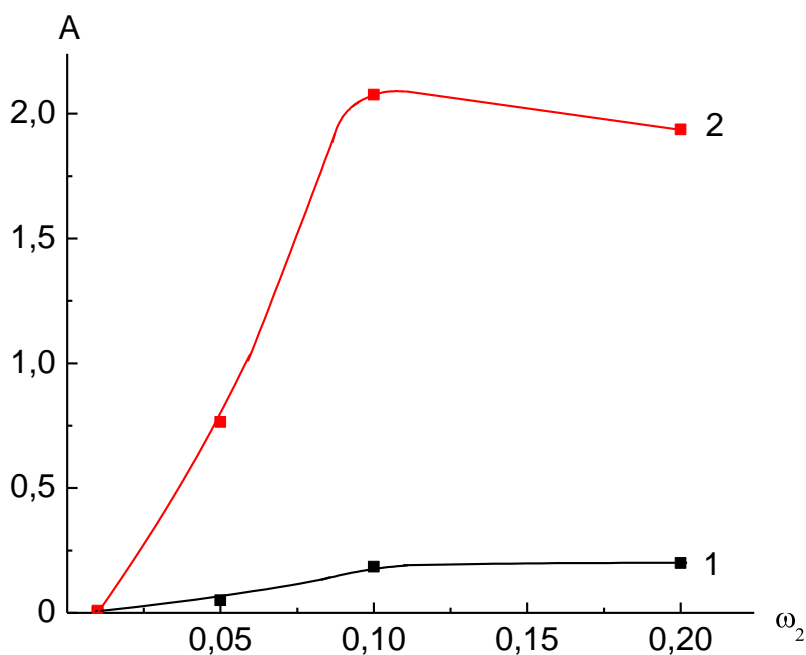


Рис 1.6.2. Концентрационные зависимости оптической плотности для системы ЭЦ – ДМАА: 1 – до обработки магнитным полем, 2 – после обработки магнитным полем с напряжённостью 9 кЭ. $\lambda=490$ нм, $T=298$ К.

Увеличение оптической плотности может быть связано с дополнительной ассоциацией макромолекул, поскольку магнитное поле уменьшает амплитуду тепловых колебаний макромолекул и ориентирует их.

Обнаружено, что при воздействии магнитного поля происходит увеличение размеров рассеивающих свет частиц в изученных системах: ЭЦ – ДМАА, ГЭЦ-1 – ДМФА и ГЭЦ-1 – вода (рис. 1.6.3 – 1.6.5).

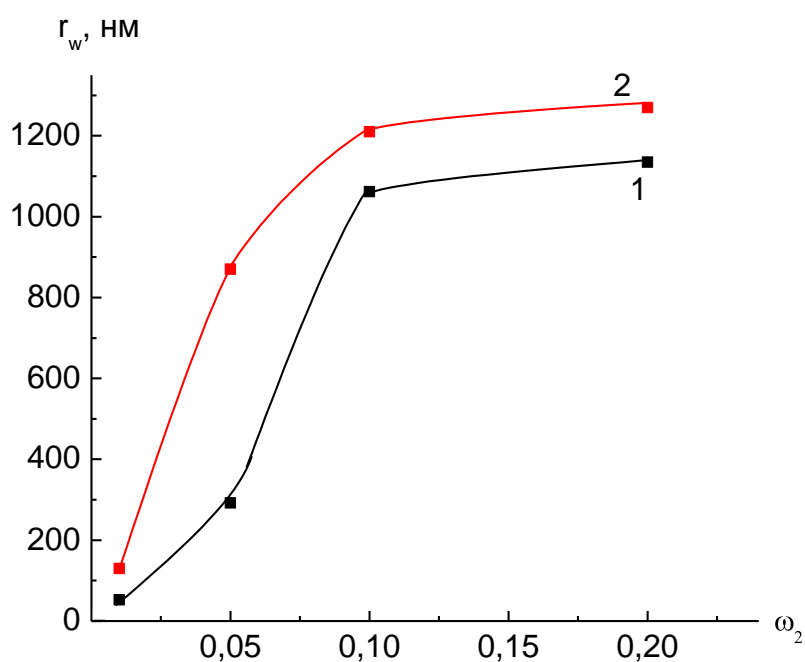


Рис 1.6.3. Концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц для системы ЭЦ – ДМАА: 1 – до обработки магнитным полем, 2 – после обработки магнитным полем с напряжённостью 9 кЭ. $T=298$ К.

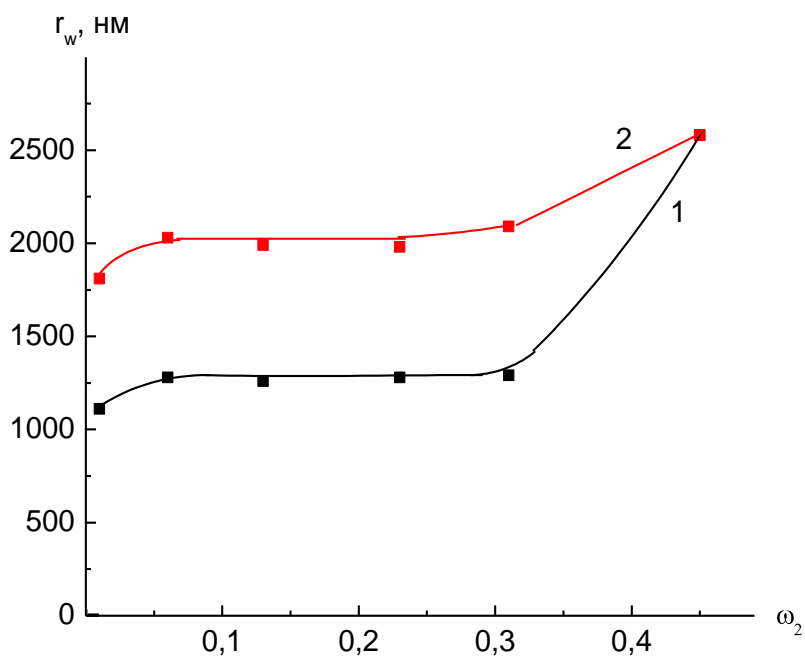


Рис 1.6.4. Концентрационная зависимость размеров рассеивающих свет частиц для системы ГЭЦ-1 – ДМФА 1 – до обработки магнитным полем, 2 – после обработки магнитным полем с напряжённостью 9 кЭ. $T=298$ К.

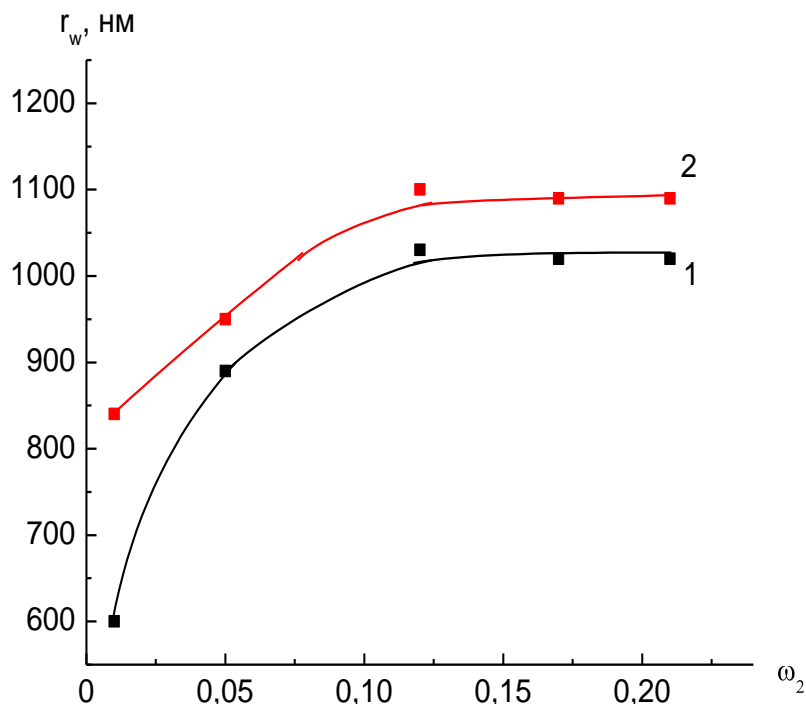


Рис 1.6.5. Концентрационная зависимость размеров рассеивающих свет частиц для системы ГЭЦ-1 – вода. 1 – до обработки магнитным полем, 2 – после обработки магнитным полем с напряжённостью 9 кЭ. $T=298$ К.

1.7. Выводы

1. Методом спектра мутности и динамического рассеяния света определены концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц в системах: ГПЦ – этанол, ГПЦ – вода, ЦЭЦ – ДМАА, ЦЭЦ – ДМФА, ГЭЦ – ДМАА, ГЭЦ – ДМФА, ГЭЦ – вода, ЭЦ – ДМАА. Обнаружено, что наиболее резкое увеличение размеров частиц наблюдается при ЖК фазовом переходе. Предложен «пакетный» механизм самосборки наноразмерных молекул производных целлюлозы при образовании ЖК фазы. Обнаружено, что магнитное поле способствует ассоциации макромолекул производных целлюлозы в растворах.
2. Методом РСА обнаружен конформационный переход «клубок-спираль» в системе ЦЭЦ - ДМАА. Предложена модель для расчёта параметров макромолекул.
3. Предложены способы расчёта числа макромолекул в надмолекулярных частицах системы ЦЭЦ - ДМАА. Показано, что вблизи фазового ЖК перехода НМЧ содержат $\sim 5 \times 10^4$ макромолекул.

Глава 2. Исследование реологических свойств и структуры магниточувствительных систем в магнитном поле и в его отсутствие

2.1. Методика приготовления магниточувствительных систем

Для приготовления магниточувствительных или магнитореологических жидкостей был использован оксид железа (FeO_x) – нанодисперсный порошок темно-коричневого цвета, полученный электровзрывом железной проволоки в воздушной среде в лаборатории импульсных процессов ИЭФ УрО РАН. FeO_x диспергировали ультразвуком в водной либо в водно-глицериновой среде. Для стабилизации водной суспензии FeO_x применялся 0,01 н раствор цитрата натрия. Водно-глицериновая среда представляла собой смесь 80 масс. ч. глицерина и 20 масс. ч. воды.

2.2. Методики исследования магниточувствительных систем

Измерение размеров частиц магнитореологических жидкостей проводили с помощью универсального анализатора суспензий Brookhaven 90Plus/BI-MAS. Температура при измерениях составляла 293 К.

Динамическую вязкость магнитных суспензий рассчитывали из данных по времени истечения жидкости из капилляра известного радиуса. Температура при проведении опытов составляла 293 К. Принципиальная схема использованного прибора приведена на рис. 2.2.1.

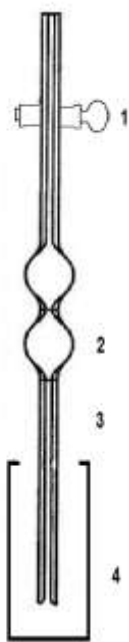


Рис. 2.2.1. Схема капиллярного вискозиметра: 1-кран, 2-накопительный резервуар, 3-капиллярная трубка, 4-приемный резервуар.

В основе расчета вязкости по данному методу лежит закон Пуазейля [1]:

$$\eta = \frac{\pi R^4 \Delta P \tau}{8VL} \quad (2.2.1)$$

где ΔP – разность давлений на концах капилляра, под действием которой происходит течение жидкости; R – радиус капилляра; L – длина капилляра; V – объем вытекающей жидкости; τ – время истечения жидкости из капилляра.

Для определения вязкости по уравнению (2.2.1) используют стандартную жидкость с известной вязкостью. При этом уравнение (2.2.1) преобразуется к виду:

$$\eta = \frac{\Delta P \tau}{\Delta P_0 \tau_0} \eta_0 \quad (2.2.2)$$

где ΔP , τ – давление и время истечения исследуемой жидкости, ΔP_0 , τ_0 – давление и время истечения стандартной жидкости соответственно. В качестве стандартной жидкости для водной суспензии использовали дистиллированную воду, для водно-глицериновой – глицерин.

Теоретическое значение вязкости водной и водно-глицериновой суспензий магнитной жидкости на основе оксида железа FeO_x рассчитывали по уравнению Эйнштейна [2]:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + 2,5\varphi \right) \quad (2.2.3)$$

где η_0 – вязкость дисперсионной среды, φ – объемная доля частиц дисперсной фазы.

Объемную долю частиц рассчитывали по следующему уравнению:

$$\varphi = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \frac{m_1}{m_2} + 1 \right)^{-1} \quad (2.2.4)$$

где ρ_1 , ρ_2 – плотность дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно, m_1 , m_2 – масса дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно.

Т.к. в работе использовались достаточно разбавленные растворы цитрата натрия в воде (0,01 н раствор) и воды в глицерине (20 % масс.), то их плотности с достаточной точностью можно оценить по формуле для идеальных растворов:

$$\rho_{p-pa} = \left(\sum_{i=1}^N \frac{\omega_i}{\rho_i} \right)^{-1} \quad (2.2.5)$$

где ω_i и ρ_i – массовая доля и плотность i -го компонента соответственно. Значения плотностей использованных веществ приведены в таблице 2.2.1.

Таблица 2.2.1

Плотности d_4^{20} и вязкости η^{20} использованных веществ

Вещество	d_4^{20} , г/см ³	$\eta^{20} \cdot 10^3$, Па·с	Ссылка
Вода	0,998203	1,005	[3]
Глицерин	1,260	1450	[4]
FeO _x	5,18		[5]
Цитрат натрия	1,7		[6]

Плотность 0,01 н раствора цитрата натрия при 293 К составила 1,00 г/см³ а плотность водно-глицериновой смеси 1,20 г/см³.

Для создания постоянного магнитного поля с напряжённостью 0,7, 2,2 и 3,7 кЭ применяли постоянные магниты. При этом силовые линии магнитного поля располагались перпендикулярно оси капилляра. Схема установки представлена на рисунке 2.2.2.

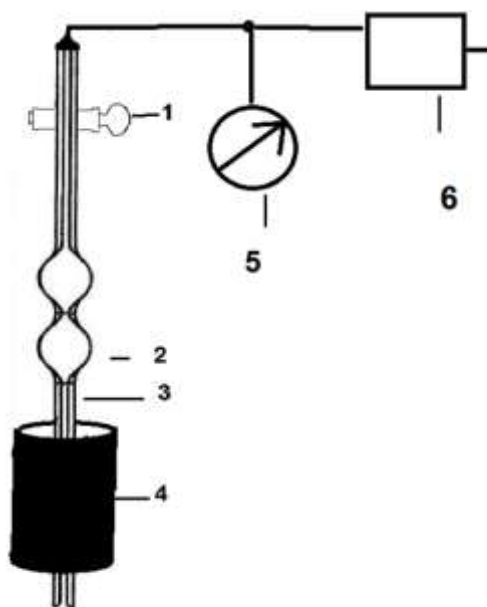


Рис. 2.2.2. Схема установки для измерения времени истечения суспензии в постоянном магнитном поле; силовые линии магнитного поля направлены перпендикулярно течению: 1-кран, 2-накопительный резервуар, 3-капиллярная трубка, 4-магнит, 5-манометр, 6-редуктор и баллон с газом.

Заполнение вискозиметра проводили в отсутствие магнитного поля. Затем помещали капилляр вискозиметра в магнитное поле, проводили выдержку в течение 1-2 минут и измеряли время истечения жидкости. Для измерения вязкости водных суспензий FeO_x, стабилизированных цитратом натрия, использовали вискозиметр с диаметром капилляра 0,62 мм, для измерения вязкости водно-глицериновых суспензий FeO_x – вискозиметр с диаметром капилляра 0,86 мм.

В результате проделанной работы построены зависимости вязкости водных и водно-глицериновых магниточувствительных жидкостей от концентрации оксида железа FeO_x при напряженностях постоянного магнитного поля $H=0, 0.7, 2.2$ и 3.7 кЭ. Показано, что воздействие постоянного магнитного поля, силовые линии которого перпендикулярны потоку, приводит к увеличению вязкости как водной, так и водно-глицериновой суспензии FeO_x . При этом увеличение вязкости тем больше, чем больше напряжённость магнитного поля и концентрация FeO_x . Обнаруженное явление увеличения вязкости водных и водно-глицериновых суспензий FeO_x при воздействии магнитного поля объяснено с точки зрения формирования цепочечных и объёмно-капельных структур, состоящих из большого числа частиц FeO_x . Причём объёмно-капельные структуры наблюдались визуально при течении водно-глицериновой суспензии FeO_x .

Редакцией Коллоидного журнала рассматривается возможность опубликования полученных результатов.

Глава 3. Реологические свойства растворов гидроксиэтил- и гидроксипропил-целлюлозы в магнитном поле

3.1. Объекты исследования

Полимеры

Гидроксипропилцеллюлоза производства фирмы «Hercules-Aqualon», степень замещения (СЗ)=2.25, $M_w=1.6 \times 10^5$ (ГПЦ). Структурная формула приведена на рис. 3.1.1.

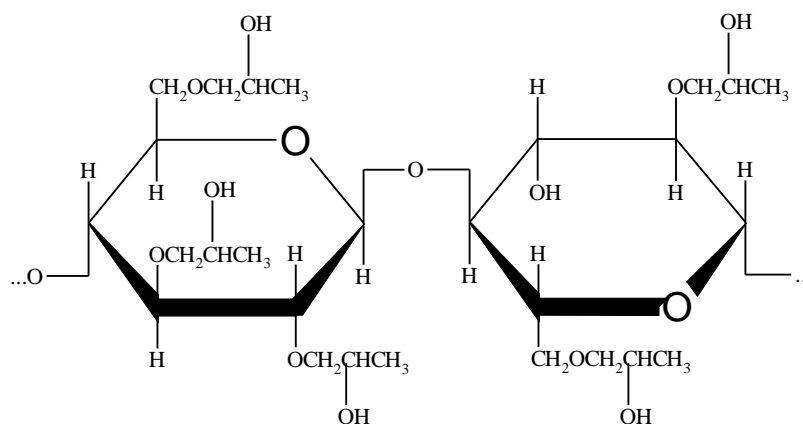


Рис. 3.1.1. Структурная формула гидроксипропилцеллюлозы. СЗ=2,25.

Гидроксиэтилцеллюлоза производства фирмы «Hercules - Aqualon» СЗ=2.5, $M_w=3.2 \times 10^5$ (ГЭЦ) (рис. 3.1.2)

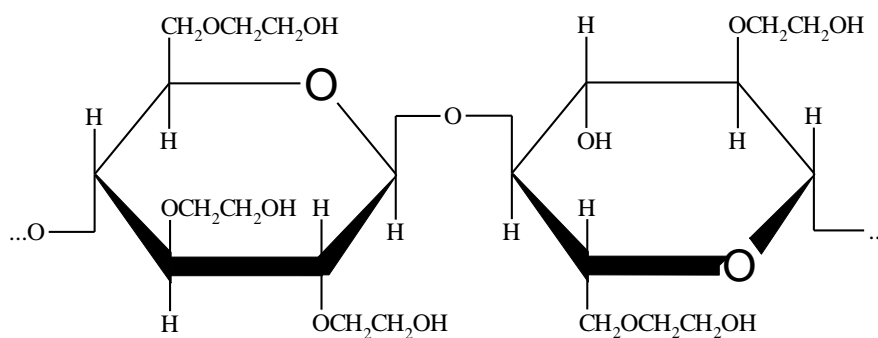


Рис. 3.1.2. Структурная формула гидроксиэтилцеллюлозы. СЗ=2,5.

Растворители

В качестве растворителей использовали бидистиллированную воду и диметилформамид. Чистоту растворителей оценивали рефрактометрически.

Растворы готовили при температурах: 298 К (ГПЦ – вода), 353 К (ГЭЦ – ДМФА).

3.2. Определение динамической вязкости растворов в магнитном поле и в его отсутствие

Измерения динамической вязкости растворов ГЭЦ и ГПЦ проводили на приборе Rheotest RN 4.1 с измерительным узлом, состоящим из двух коаксиальных цилиндров. Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства магнитных жидкостей использовали постоянный магнит, создающий магнитное поле с напряженностью 3.7 кЭ, с силовыми линиями, направленными перпендикулярно оси вращения ротора (рис. 3.2.1), и постоянный магнит, создающий магнитное поле с напряженностью 3.6 кЭ, с силовыми линиями, направленными параллельно оси вращения ротора (рис. 3.2.2). Перпендикулярную направленность силовых линий магнитного поля обозначим \perp , параллельную направленность – \parallel

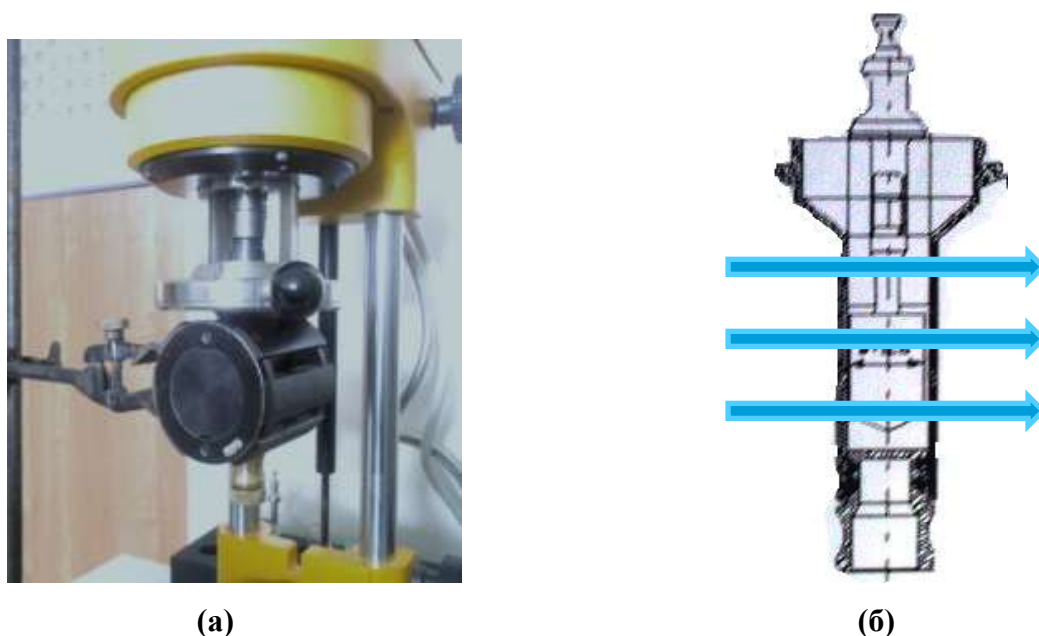
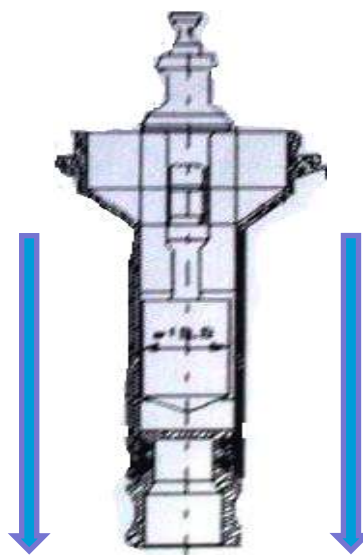


Рис. 3.2.1. Фотография установки для измерения вязкости растворов с помощью реометра RN 4.1 в магнитном поле с силовыми линиями направленными перпендикулярно оси вращения ротора (а); схема направления силовых линий (б).



(а)



(б)

Рис. 3.2.2. Фотография установки для измерения вязкости растворов с помощью реометра RN 4.1 в магнитном поле, с силовыми линиями направленными параллельно оси вращения ротора (а); схема направления силовых линий (б).

Температура во всех опытах составляла 298 К, специального термостатирования не проводили. Скорость сдвига постепенно возрастала с одинаковой скоростью от 0 до 30 с^{-1} в течение опыта. Время опыта во всех случаях составляло 300 секунд.

При ламинарном течении вязкость η жидкости определяется по формуле[1]:

$$\eta = \frac{M \omega^2 - 1}{\pi \omega d_i^2 L \epsilon^2} \quad (3.2.1)$$

где M – крутящий момент, ω – угловая скорость, $\epsilon = d_a/d_i$, d_i – диаметр ротора (16,6 мм), d_a – диаметр статора (17,95 мм), L – длина рабочей части ротора (25,0 мм).

Металлический ротор, вращающийся в магнитном поле (рис. 3.2.1), может рассматриваться как генератор тока, замкнутый на себя [2]. При работе генератора возникает тормозной момент, который называется электромагнитным моментом. В результате при измерении напряжения сдвига деформируемых растворов фиксируемая величина получается больше на величину, связанную с электромагнитным моментом. Электромагнитный момент равен M_e равен [2]:

$$M_e = \frac{pN}{2\pi \cdot 9,81a} \Phi \cdot I_{\text{я}} = K \cdot \Phi \cdot I_{\text{я}} \quad (3.2.2)$$

где p – число пар полюсов, N – число проводников обмотки, $2a$ – число параллельных ветвей, Φ – магнитный поток, $I_{\text{я}}$ – ток якоря. Т.к. величины p , N , $2a$ постоянны для данной

машины, то обозначим $\frac{pN}{2\pi \cdot 9,81a}$ через K . Магнитный поток определяется как [2]:

$$\Phi = BS \cos \alpha \quad (3.2.3)$$

где B – магнитная индукция, S – площадь контура, пересекаемого векторами магнитной индукции, α – угол между вектором магнитной индукции и нормалью к поверхности контура. Т.к. якорь замкнут сам на себя, то

$$I_{\text{я}} = \frac{E}{R} = \frac{pN}{60aR} n \Phi \quad (3.2.4)$$

где E – э.д.с. генератора, R – электросопротивление якоря, n – частота вращения якоря (ротора). Подставляя (3.2.3) и (3.2.4) в (3.2.2) и заменяя B на H по формуле [2]

$$B = \mu_0 \mu H \quad (3.2.5)$$

где μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, μ – магнитная проницаемость среды, и объединяя все постоянные, получаем:

$$M_e = K' \mu^2 H^2 n \quad (3.2.6)$$

Напряженность магнитного поля постоянна. Значение μ для слабомагнитных веществ приведены в таблице 3.2.1.[3].

Таблица 3.2.1.

Магнитная проницаемость некоторых слабомагнитных веществ

Вещество	Температура, К	($\mu-1$), 10^{-6}
Воздух	293	0,3
Вода	293	-9,1
Азот	293	-0,0074

Из таблицы видно, что магнитная проницаемость диа- и парамагнетиков отличается от 1 в 5-6 десятичном порядке после запятой. Следовательно, изменение среды практически не должно влиять на величину электромагнитного момента. Т.о., электромагнитный момент существенным образом должен зависеть только от частоты вращения ротора.

Для учета электромагнитного момента была построена корректировочная зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в рабочем узле, между поверхностями цилиндров которого находился воздух (рис. 3.2.3).

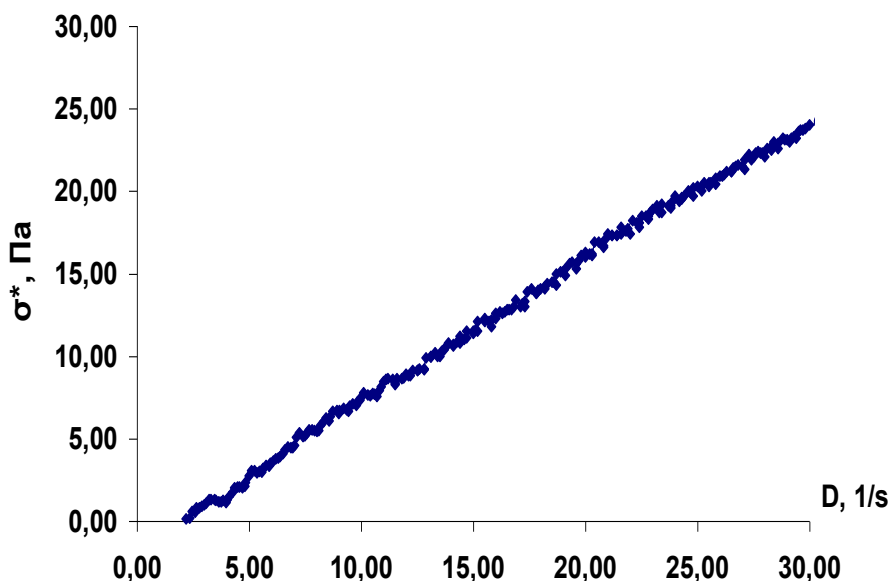


Рис. 3.2.3. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в рабочем узле, между поверхностями цилиндров которого находится воздух – корректировочный график. $H=3,7 \text{ ЛкЭ}$.

Аналогичные измерения провели для воды, и диметилформамида. Все полученные данные по электромагнитному моменту совпали.

При обработке результатов действительное значение напряжение сдвига для растворов получали, как разницу между измеренным и корректировочным при известной скорости сдвига.

При ориентации силовых линий магнитного поля вдоль оси вращения ротора (рис. 3.2.2), как следует из формулы (3.2.3) магнитный поток через вертикальное сечение ротора равен нулю. Тогда из формулы (3.2.2) следует, что электромагнитный момент также равен нулю. Калибровочные опыты с воздухом, водой и ДМФА показали отсутствие измеримого прибором электромагнитного торможения в случае ориентации силовых линий магнитного поля вдоль оси вращения ротора.

3.3. Результаты и их обсуждение

Система ГЭЦ–ДМФА

На рис. 3.3.1 – 3.3.4 приведены результаты исследования реологических свойств растворов ГЭЦ в ДМФА. В исследованном диапазоне массовых долей полимера от 0,15 до 0,25 растворы ГЭЦ в ДМФА при $T=298 \text{ К}$ находятся в жидкокристаллическом состоянии.

Видно, что растворы ГЭЦ в ДМФА являются неньютоновскими жидкостями, что проявляется в уменьшении вязкости при увеличении напряжения сдвига. Это согласуется с литературными данными для других ЖК – систем [4] и свидетельствует о разрушении исходной структуры растворов полимера и ориентации макромолекул в процессе деформации.

Из рис. 3.3.1 – 3.3.3 видно, что при наложении постоянного магнитного поля вязкость системы ГЭЦ – ДМФА уменьшается. Чем выше концентрация раствора, тем сильнее эффект.

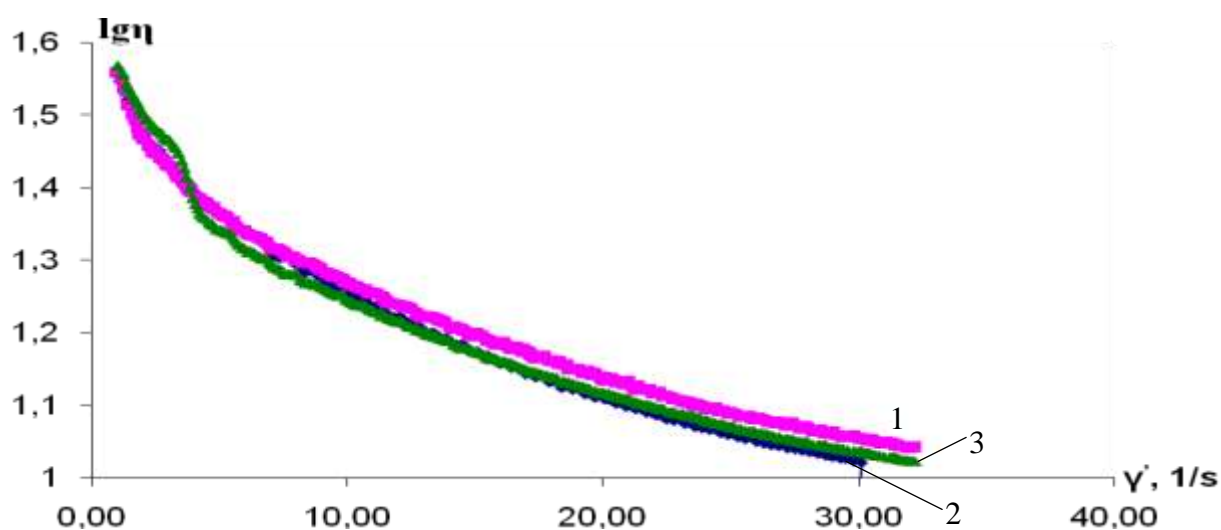


Рис. 3.3.1. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГЭЦ в ДМФА с $\omega_2=0.15$ при $H=0$ (1), $3,6 \parallel$ (2) и $3,7 \perp$ кЭ (3). $T=298$ К.

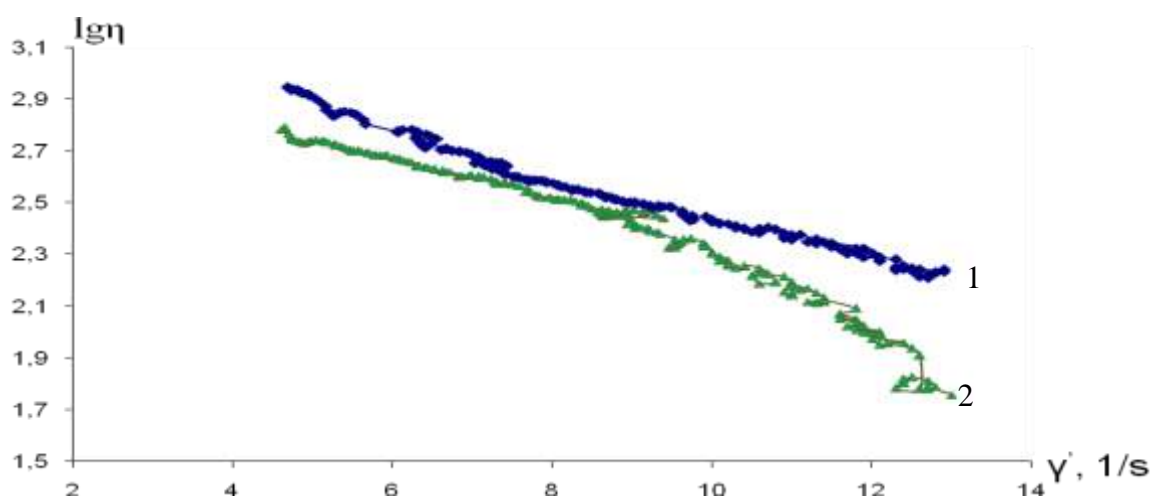


Рис. 3.3.2. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГЭЦ в ДМФА с $\omega_2=0.25$ при $H=0$ (1) и $3,7 \perp$ кЭ (2). $T=298$ К.

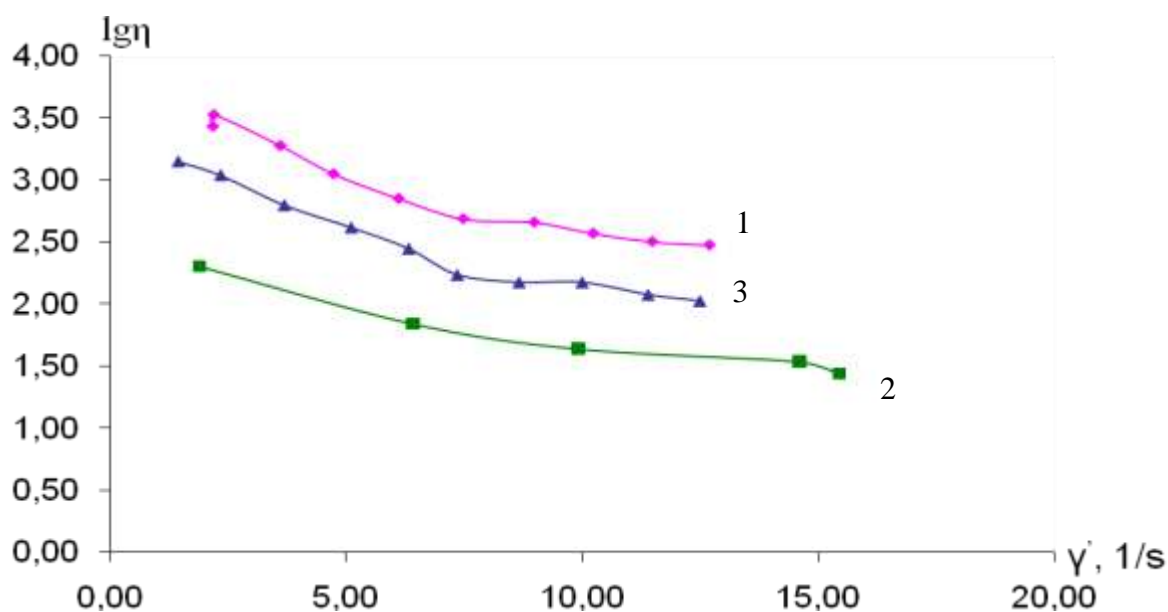


Рис. 3.3.3. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГЭЦ в ДМФА с $\omega_2=0,30$ при $H=0$ (1), $3,6 \parallel$ (2) и $3,7 \perp$ кЭ (3). $T=298$ К.

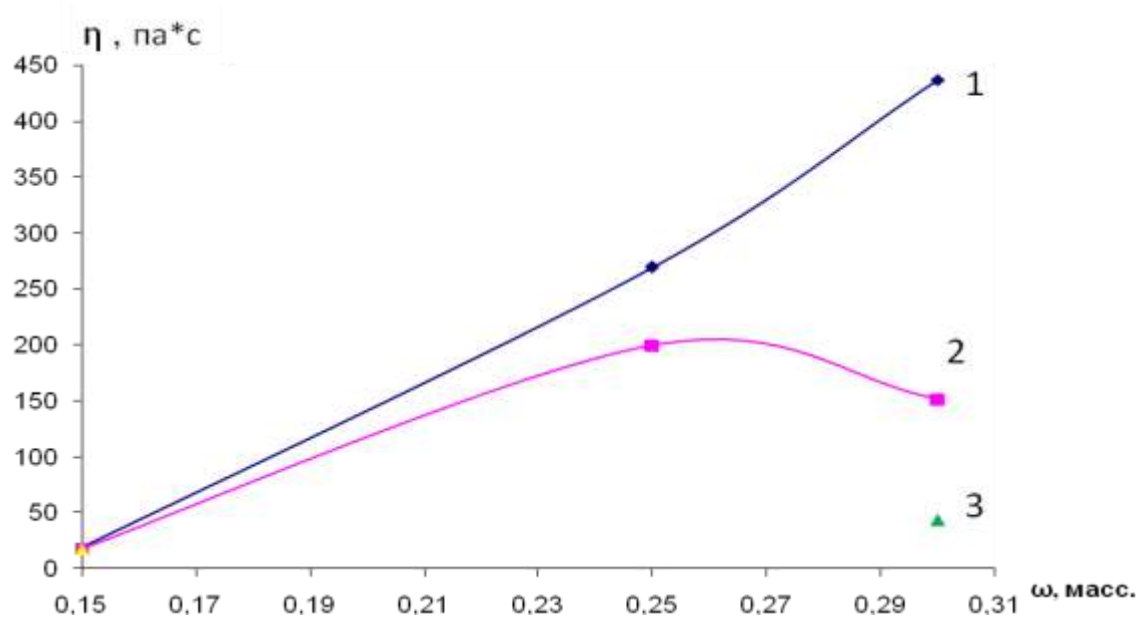


Рис 3.3.4. Зависимость вязкости растворов системы ГЭЦ – ДМФА от массовой доли полимера при скорости сдвига 10 с^{-1} при $H=0$ (1), $3,7 \perp$ (2), $3,6 \parallel$ кЭ (3). $T=298$ К.

Как следует из литературных данных [4], макромолекулы ориентируются в магнитном поле длинными цепями параллельно силовым линиям. При этом магнитное поле действует не на отдельные молекулы, а на группы молекул. Эта ориентация обусловлена не наличием постоянных магнитных доменов, а молекулярной диамагнитной анизотропией макромолекулы [4].

Процессы, протекающие при деформации раствора в постоянном магнитном поле, можно представить с помощью следующих схем:

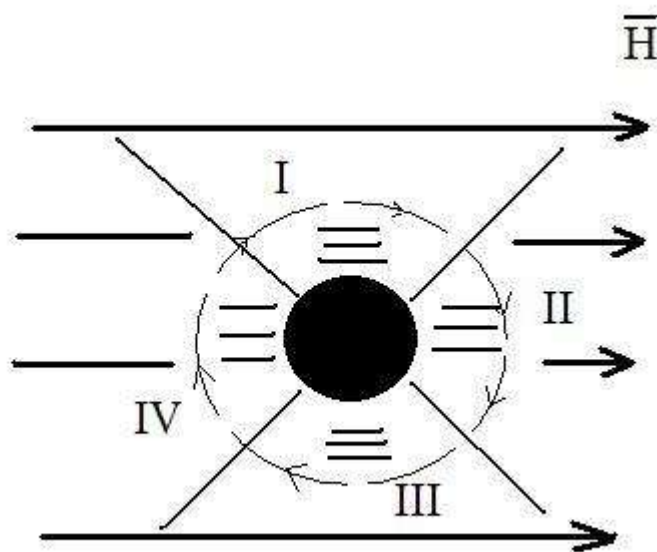


Рис. 3.3.5. Схема течения раствора в постоянном магнитном поле с силовыми линиями, направленными перпендикулярно оси вращения ротора (вид сверху).

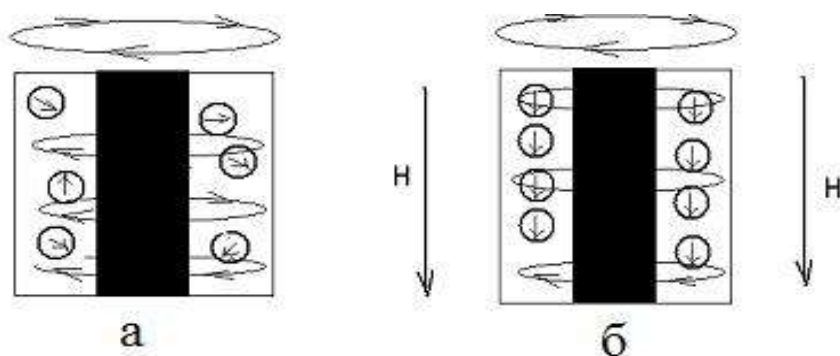


Рис. 3.3.6. Схема течения раствора (вид сбоку): а – в отсутствие магнитного поля; б – в магнитном поле с силовыми линиями, направленными параллельно оси вращения ротора.

Схема, представленная на рис. 3.3.5, позволяет предположить, что в случае направления силовых линий перпендикулярно оси вращения ротора ориентация в квадранте I и III способствует течению раствора (вязкость уменьшается), а в квадранте II и IV – наоборот препятствует (вязкость увеличивается). Обнаруженное уменьшение вязкости свидетельствует о преобладании ориентационных процессов макромолекул в квадранте I и III.

В случае направления силовых линий параллельно оси вращения ротора (рис. 3.3.6) макромолекулы ГЭЦ ориентируются длинными осями вдоль оси вращения ротора, в результате чего и происходит уменьшение вязкости. При этом эффект уменьшения вязкости в постоянном магнитном поле с направлением силовых линий параллельно оси

вращения ротора больше, чем в постоянном магнитном поле с направлением силовых линий перпендикулярно оси вращения ротора.

Система ГПЦ – вода

На рис. 3.3.7 – 3.3.12 приведены результаты исследования реологических свойств системы ГПЦ – H_2O .

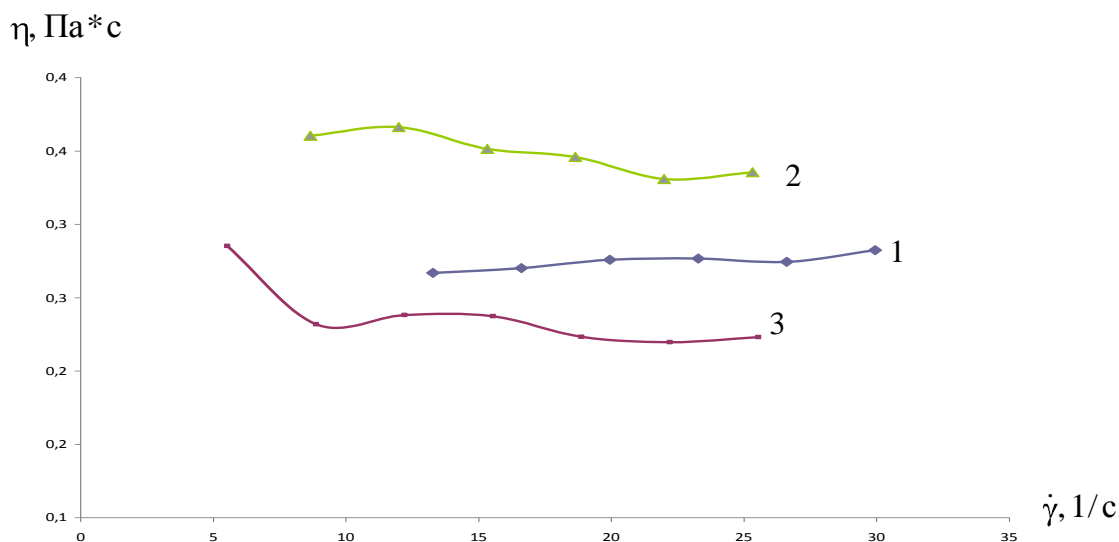


Рис. 3.3.7. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГПЦ в воде с $\omega_2 = 0.05$ при $H=0$ (1), $3,6 \parallel$ (2) и $3,7 \perp$ кЭ (3). $T=298$ К.

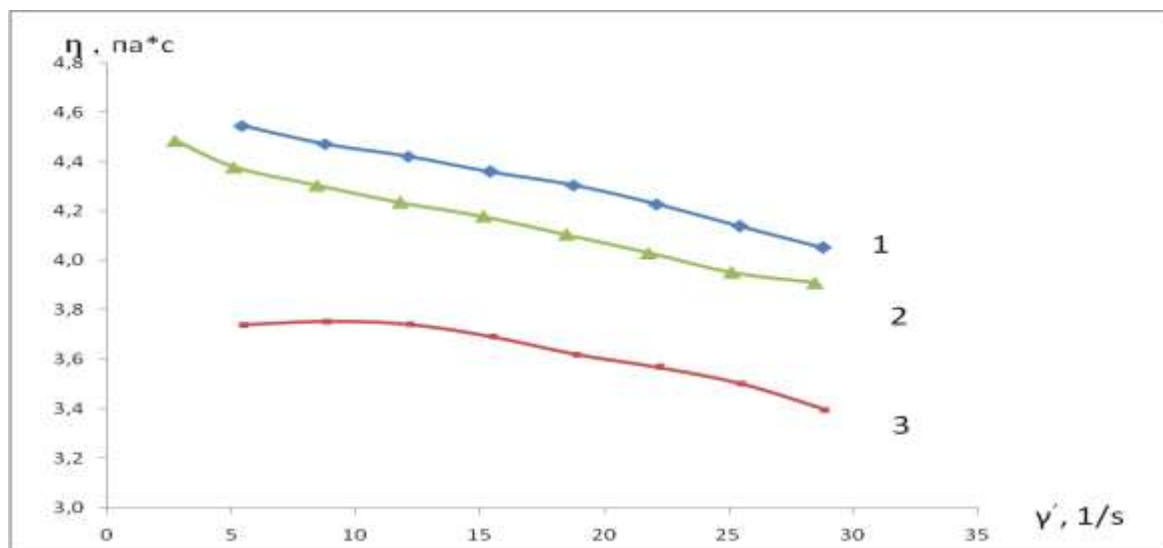


Рис. 3.3.8. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГПЦ в воде с $\omega_2 = 0,10$ при $H=0$ (1), $3,6 \parallel$ (2) и $3,7 \perp$ кЭ (3). $T=298$ К.

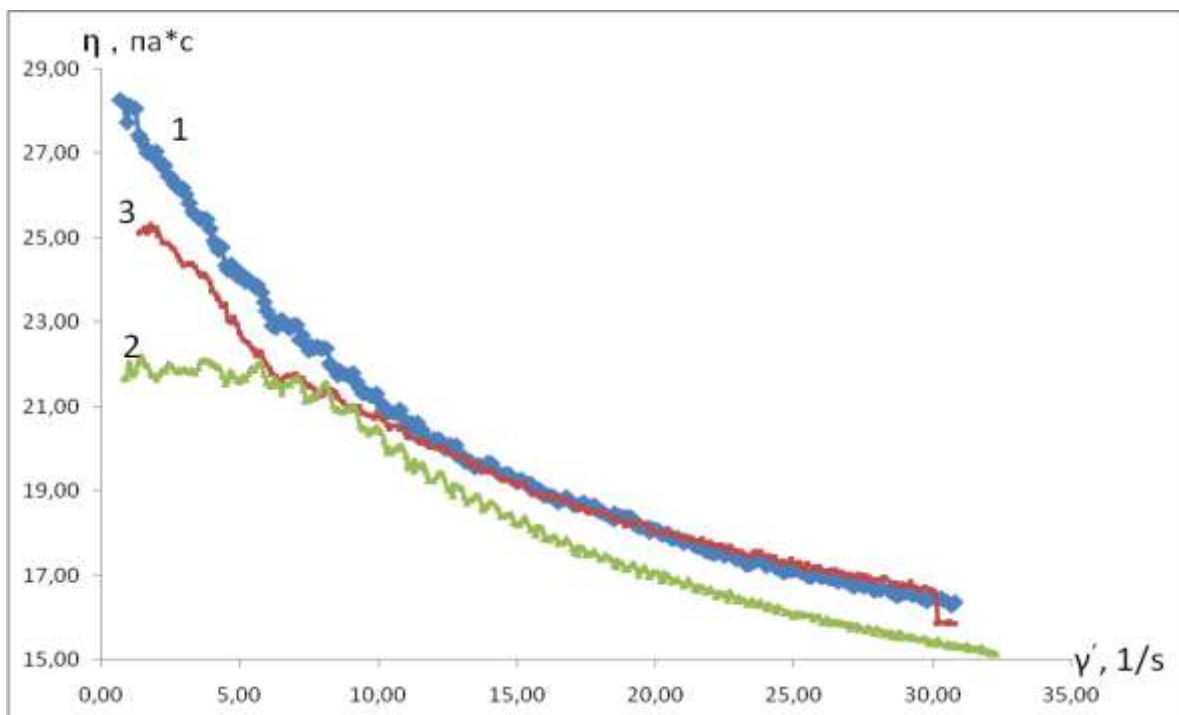


Рис. 3.3.9. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГПЦ в воде с $\omega_2 = 0.15$ при $H=0$ (1), $3,6 \parallel$ (2) и $3,7 \perp$ кЭ (3). $T=298$ К.

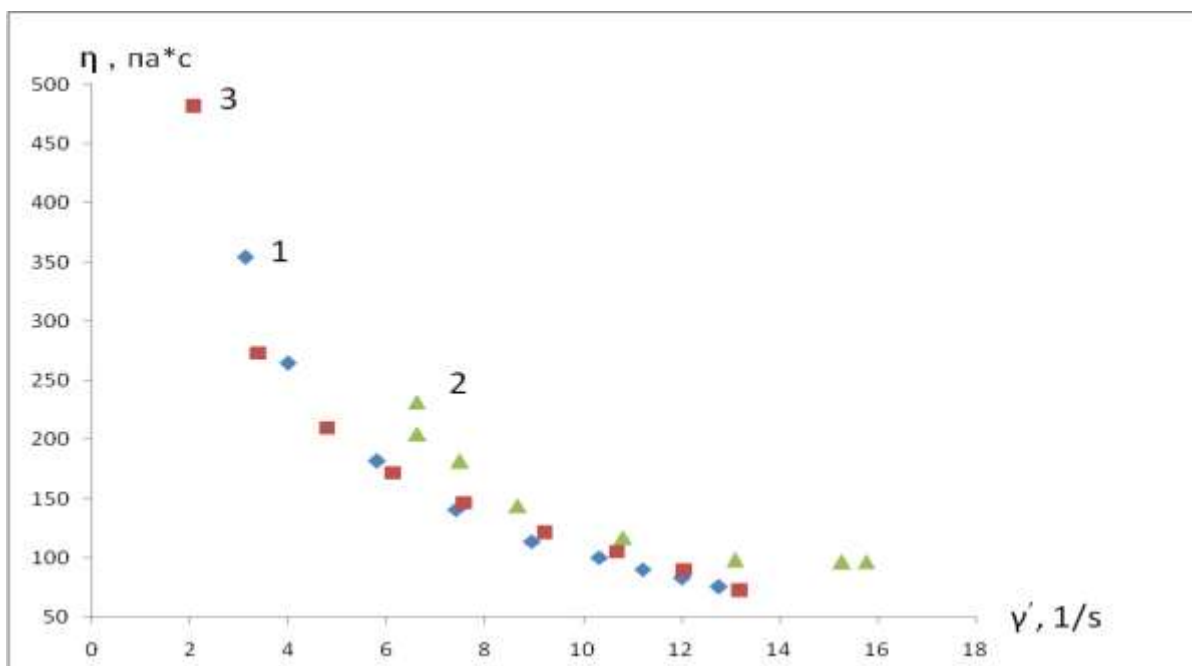


Рис. 3.3.10. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГПЦ в воде с $\omega_2 = 0.20$ при $H=0$ (1 \blacklozenge), $3,6 \parallel$ (2 \blacktriangle) и $3,7 \perp$ кЭ (3 \blacksquare). $T=298$ К.

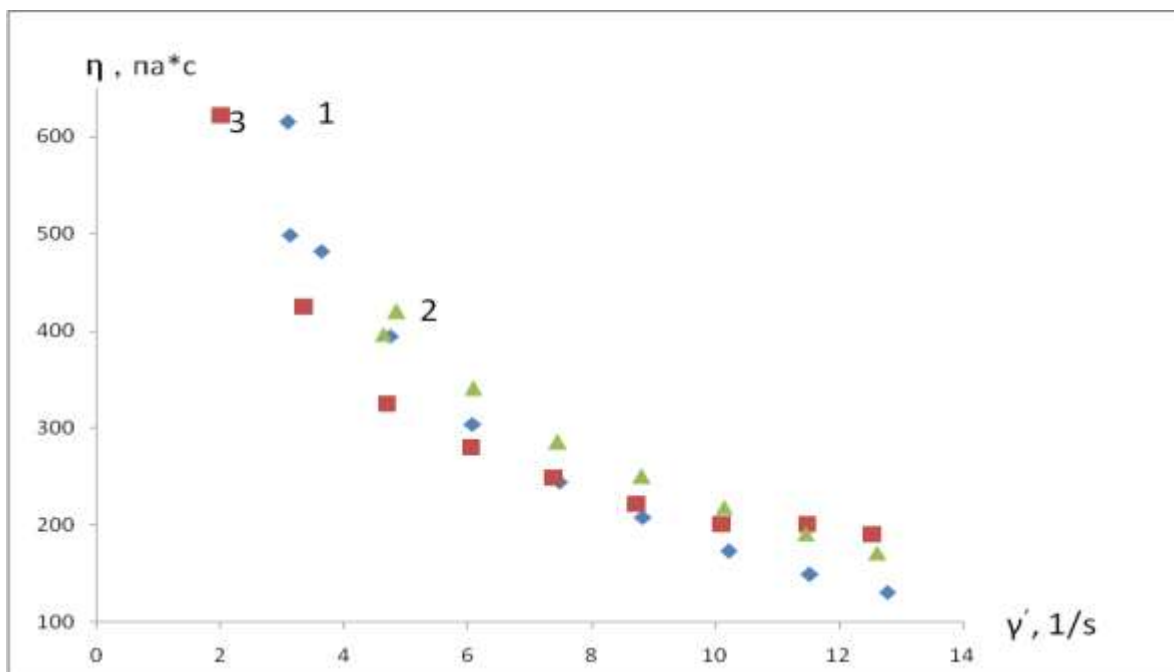


Рис. 3.3.11. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГПЦ в воде с $\omega_2=0,25$ при $H=0$ (1 ♦), $3,6\parallel$ (2 ▲) и $3,7\perp$ кЭ (3 ■). $T=298$ К.

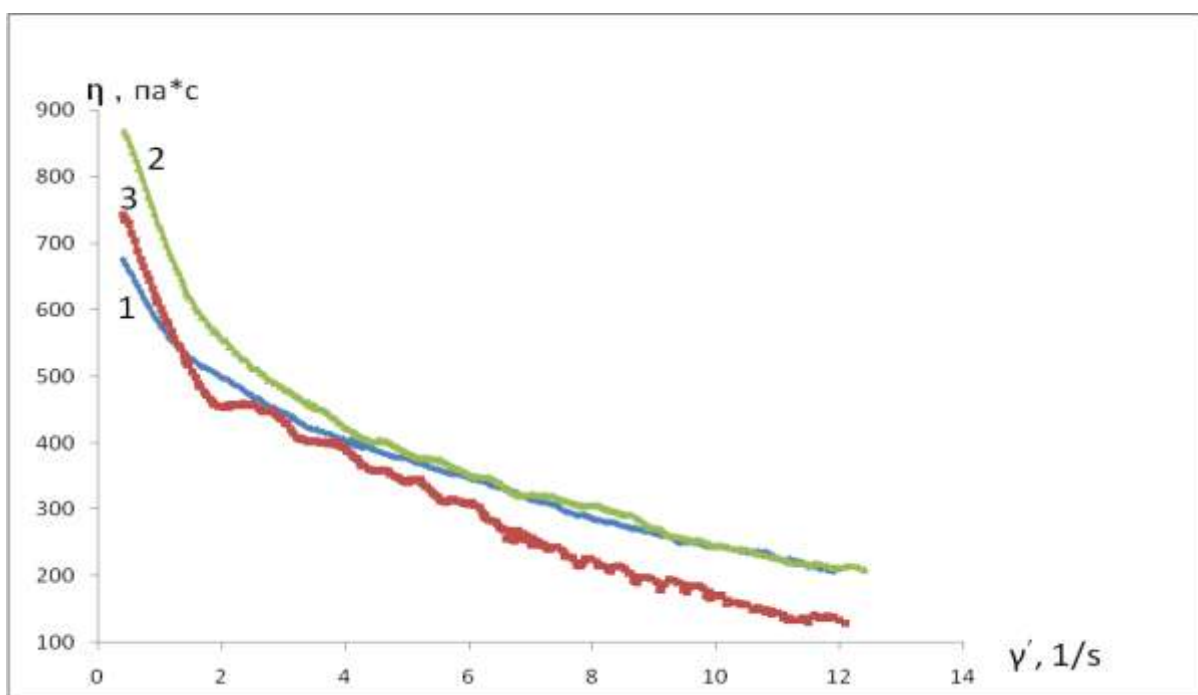


Рис. 3.3.12. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора ГПЦ в воде с $\omega_2=0.30$ при $H=0$ (1), $3,6\parallel$ (2) и $3,7\perp$ кЭ (3). $T=298$ К.

Видно, что растворы ГПЦ в воде являются неньютоновскими жидкостями. При наложении напряжения сдвига вязкость системы уменьшается, что свидетельствует о разрушении структуры раствора полимера и ориентации макромолекул в процессе деформации.

При наложении магнитного поля, вязкость системы ГПЦ – вода может увеличиваться и уменьшаться в зависимости от концентрации. Для объяснения такого поведения растворов системы ГПЦ – вода в магнитном поле была построена зависимость $\Delta\eta/\eta_0$ от массовой доли полимера при скорости сдвига 5 с^{-1} , где $\Delta\eta$ – разность величин вязкости раствора в магнитном поле и вне поля, η_0 – вязкость раствора вне поля.

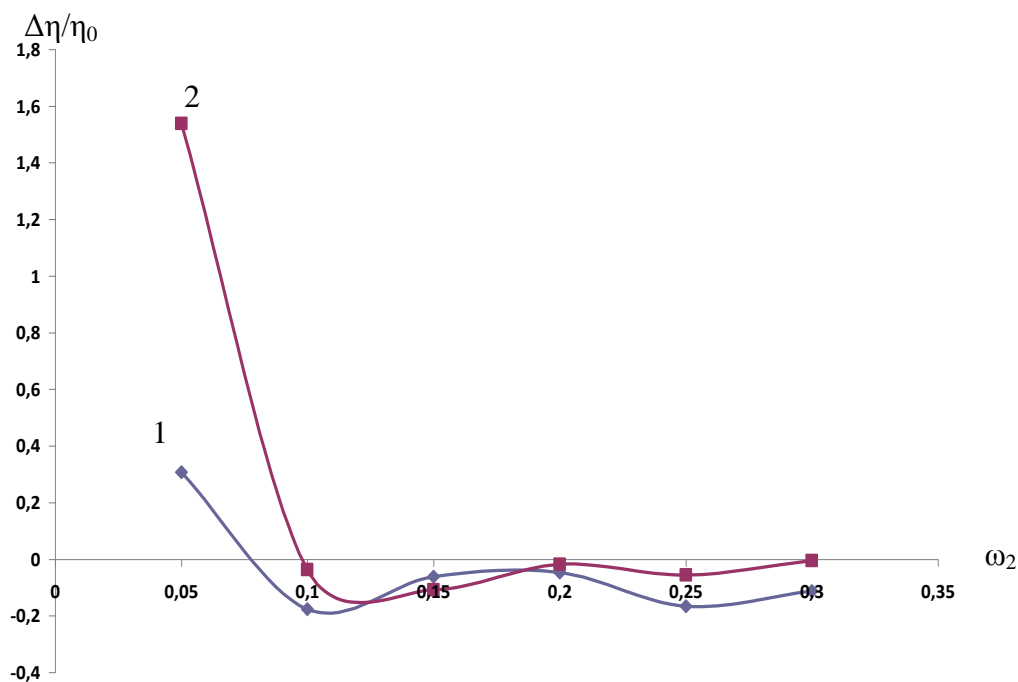


Рис. 3.3.13. Зависимость $\Delta\eta/\eta_0$ от массовой доли полимера для системы ГПЦ - вода при скорости сдвига 5 с^{-1} : $H=3,7 \perp$ (1) и $3,6 \parallel$ кЭ (2). $T=298 \text{ К}$.

Видно, что при массовой доле ГПЦ $< 0,1$ относительная вязкость растворов в магнитном поле больше, чем вне поля, а при больших концентрациях полимера – меньше. Обнаруженное явление может быть обусловлено двумя факторами: 1 – ассоциацией макромолекул в магнитном поле, что приводит к возрастанию вязкости, и 2 – ориентацией макромолекул вдоль силовых линий магнитного поля, что приводит к уменьшению вязкости. По-видимому, первый процесс и приводит к увеличению вязкости умеренно концентрированных растворов ГПЦ при воздействии магнитного поля. При $\omega_2 > 0,1$, вероятно, преобладает ориентация макромолекул ГПЦ вдоль силовых линий магнитного поля, но усиливающееся межцепное взаимодействие препятствует протеканию ориентационных процессов. В результате происходит уменьшение вязкости растворов на достаточно малую величину.

3.4. Выводы

1. Методом ротационной вискозиметрии построены зависимости вязкости от напряжения сдвига для растворов ГЭЦ в ДМФА и ГПЦ в воде в магнитном поле и в его отсутствие.
2. Обнаружено, что воздействие магнитного поля приводит к уменьшению вязкости растворов системы ГЭЦ – ДМФА, причём уменьшение вязкости происходит в большей степени при ориентации силовых линий магнитного поля вдоль оси вращения ротора. Уменьшение вязкости растворов ГЭЦ в ДМФА, вероятно, обусловлено ориентацией длинных осей макромолекул ГЭЦ вдоль силовых линий магнитного поля.
3. Обнаружено, что магнитного поле увеличивает вязкость умеренно концентрированных растворов ($\omega_2 < 0.1$) ГПЦ в воде и несколько снижает её при концентрации $\omega_2 > 0.1$. Подобное поведение, вероятно, обусловлено конкурирующими процессами ассоциации и ориентации макромолекул ГПЦ в магнитном поле.

ЛИТЕРАТУРА

Глава 1.

1. Heller W. Theoretical investigations on the light scattering of colloidal spheres. I. The specific turbidity / W. Heller, W.L. Pangonis // *J. Chem. Phys.*, 1957. - V. 26, № 3. - P. 498-506.
2. Heller W. Theoretical investigations on the light scattering of spheres. XIII. The "Wavelength exponent" of differential turbidity spectra / W. Heller H.L. Bhathagar, M. Nakagaki // *J. Chem. Phys.*, 1962. - V. 36, № 5. - P. 1163-1170.
3. Heller W. Theoretical investigations on the light scattering of spheres. XV. The Wavelength Exponent at small α values / W. Heller // *J. Chem. Phys.*, 1964. - V. 40, № 9. - P. 2700-2705.
4. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем / В.И. Кленин, С.Ю. Щеголев, В.И. Лаврушин. – Из-во Саратовского университета, 1977. - 177 с.
5. Коневец В.И. Изучение структуры умеренно-концентрированных растворов некоторых полиамидов в области составов, предшествующих образованию жидких кристаллов / В.И. Коневец, В.М. Андреева, А.А. Тагер, И.А. Ершова, Е.Н. Колесникова // *Высокомолек. соед., А.* – 1985. - Т. XXVII, №.5. - С. 959- 967.
6. Kiss G. Rheology of the concentrated solutions of poly- γ -benzyl-*L*-glutamate / G. Kiss, R.S. Porter // *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.* – 1977. - Vol. 18, №.1. - P. 185-186.
7. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Д.В. Ван Кревелен. - М. Химия, 1976. - 416 с.
8. Липатов Ю.С. Справочник по химии полимеров / Ю.С. Липатов, А.Е. Нестеров. - Киев: Наукова думка, 1971. – 536 с..
9. Энциклопедия полимеров Т. 2. - М.: Советская энциклопедия, 1974. -1032 с.
10. Байклз Н. Целлюлоза и её производные. Т. 2. / Н. Байклз, Л. Сегал. – М.: Иностранная литература, 1974. – 510 с.
11. Бартенев Г.М. Физика полимеров / Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель. - Л.: Химия, 1990. - 432 с.
12. Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние целлюлозы и её производных / В.Г. Куличихин, Л.Г. Голова // *Химия древесины.* - 1985. - № 3. - С. 9-27.
13. Трошенкова С.В. Светорассеяние в разбавленных растворах целлюлозы и гидроксипропилцеллюлозы в ацетате 1-этил-3-метилимидазолия / С.В. Трошенкова, Е.С. Сашина, Н.П. Новосёлов, К. -Ф. Арндт // *Журнал общей химии*, 2010. – Т. 80, № 3. – С. 479-484.

14. Zugenmaier P. Structural investigations on cellulose tricarbanilate conformation and liquid crystalline behavior / P. Zugenmaier, U. Vogt // *Macromolek Chem.* – 1983. - Bd. 194. - S. 1749 – 1760.
15. Волкова Л.А. Жидкокристаллическое состояние концентрированных растворов цианэтилцеллюлозы в трифторуксусной кислоте и её смесях с органическими растворителями / Л.А. Волкова, Л.И. Куценко, О.М. Кулакова, Ю.А. Мельцер // *Высокомолек. соед. Б.* – 1986. - Т. XXVIII, № 1. - С. 27-30.
16. Шибает В.П. Жидкокристаллическое состояние оксипропилцеллюлозы и её н-алифатических производных / В.П. Шибает, И.В. Екаева // *Высокомолек. соед. А.* – 1987. - Т. XXIX, № 12. - С. 2647 – 2653.
17. Werbowyj R.S. Cholesteric structure in concentrated hydroxypropyl cellulose solutions / R.S. Werbowyj, D.G. Gray // *Polym. Prepr.* – 1979. - Vol. 20, № 1, - P. 102-105.
18. Шалтыко Л.Г. Изотермическое структурирование и температурные изменения квазиравновесного надмолекулярного порядка концентрированных растворов ПБГ / Л.Г. Шалтыко, А.А. Шепелевский, С.Я. Френкель // *Молекулярная биология.* – 1968. - Т. 2, Вып. 1. - С. 29-36.
19. Tsujita Y. The Conformational Transition in the Concentrated Solution of Sodium Poly(L-glutamate) / Y. Tsujita, I. Yamanaka, A. Takaziwa // *Polym. J.*, 1979. – V. 11, N 10. – P. 749-754.
20. Гинзбург Б.М. Построение фазовой диаграммы системы поли-γ-бензил-L-глутамат – диметилформамид во всей области концентраций / Б.М. Гинзбург, А.А. Шепелевский // *Высокомолек. соед.* - 1997. - Т. 39, № 11. - С. 1905-1918.
21. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах / Б.К. Вайнштейн. - М.: Из-во АН СССР, 1963. - 372 с.
22. Пискунов Н.С. Дифференциальное и интегральное исчисление Т. 1. / Н.С. Пискунов - М.: Наука, 1966. – 551 с.
23. Гинзбург Б.М. Гелеобразование в системе поли-γ-бензил-L-глутамат – диметилформамид / Б.М. Гинзбург, Т.А. Сыромятникова, С.Я. Френкель [и др.] // *Высокомолек. соед. Б.* - 1985. - Т. 27, № 10. - С. 747-752.
24. Meeten G.H. [The cholesteric nature of cellulose triacetate solutions](#) / G.H. Meeten, P. Navard // *Polymer.* – 1982. - Vol. 23, № 12. - P 1727-1731.
25. de Gennes P.G. Nematic polymers / P.G. de Gennes, P. Pincus // *Polymer Prepr.*, - 1977. - V. 18, № 1. - P. 161-166.
26. Meuer R.B. [Distortion of a cholesteric structure by a magnetic field](#) / R.B. Meuer // *Appl. Phys. Lett.* – 1968. - Vol. 14, № 3. - P. 208-212.

27. de Gennes P.G. Calcul de la distorsion d'une structure cholesterique par un champ magnetique / P.G. de Gennes // *Solid State Comm.* – 1968. - Vol. 6, № 3. - P. 163-165.
28. Fisher H. On the phase diagram of the system hydroxypropylcellulose – water / H. Fisher, M. Murray, A. Keller, J.A. Odell // *J. Mater. Sci.* - 1995. - V. 30, № 23. - P. 4623-4627.
29. Schulz G.V. Über die löslichkeit hochmolekularer stoffe. VI. Der zustand des lösungsmittels im system aceton – nitrocellulose bei niedrigen und hohen konzentrationen (0.1 bis 75 %) / G.V. Schulz // *Z. Phys. Chem.* - 1939. - Bd. 184, № 1. - S. 1-41.
30. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы / С. Чандрасекар. - М.: Мир, 1980. - 344 с.
31. Meeten G.H. Evidence for aggregation of polystyrene in solution from magnetooptic birefringence / G.H. Meeten // *Polymer.* - 1974. - V. 15, № 2. - P. 187-192.

Глава 2.

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы) / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
3. Новый справочник химика и технолога Т. MMV – С.-Петербург: Профессионал, 2006. -1463 с.
4. Химическая энциклопедия Т. 1. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 628 с.
5. Химическая энциклопедия Т. 2. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – 671 с.
6. Википедия.
7. Захарова И.И. Исследование динамических и структурных свойств ферроколлоидов методом мессбауэровской спектроскопии / И.И. Захарова, В.И. Николаев, А.М. Шипилин // *Коллоидный журнал.* – 1999. - Т. 61, № 5- С. 672-674.
8. Классен В.И. Омагничивание водных систем / В.И. Классен. - М.: Химия, 1982. - 296 с.
9. Zubarev A.Yu. Rheological properties of dense ferrofluids. Effect of chain-like aggregates / A.Yu. Zubarev, S. Odenbach, J. Fleischer // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* - 2006. - Vol. 36, № 8. – P. 147-150.
10. Чеканов В.В. Возникновение агрегатов как фазовый переход в магнитных коллоидах / В.В. Чеканов // *Физические свойства магнитных жидкостей [Сб. статей].* - 1983. - С. 42 – 49.
11. Цеберс А.О. Образование и свойства крупных конгломератов магнитных частиц / А.О. Цеберс // *Магнитная гидродинамика.* - 1983. - № 3. - С. 3 – 11.
12. Jordan P.C. Field dependent chain formation by ferromagnetic colloids / P.C. Jordan // *Molecular Physics.* – 1979. - Vol. 38, № 3. - P.769 – 780.

Глава 3

1. Малкин А.Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А.Я. Малкин, А.Е. Чалых. – М.: Химия, 1979. – 304 с.
2. Китаев Е.В., Гревцев Н.Ф. Курс общей электротехники / Е.В. Китаев, Н.Ф. Гревцев. - М.: Советская наука, 1945. - 613 с.
3. Кошкин Н.И. Справочник по элементарной физике / Н.И. Кошкин, М.Г. Ширкевич. – М.: Наука, 1988. – 256 с.
4. Папков С.П. Жидкокристаллическое состояние полимеров / С.П. Папков, В.Г. Куличихин. - М.: Химия, 1977. - 240 с.

Сокращения и условные обозначения

Глава 1

ГПЦ – гидроксипропилцеллюлоза

ЦЭЦ – цианэтилцеллюлоза

ГЭЦ – гидроксиэтилцеллюлоза

ЭЦ – этилцеллюлоза

ПБГ – поли- γ -бензил-L-глутамат

СЗ – степень замещения

M_w – средневзвешенная молекулярная масса

M_η – средневязкостная молекулярная масса

ДМАА – диметилацетамид

ДМФА – диметилформамид

ω_2 – массовая доля полимера

I – интенсивность излучения

A – оптическая плотность

λ – длина волны света

τ – мутность

n – волновой экспонент

l – толщина поглощающего слоя

n_d – показатель преломления

r_w – средневзвешенный радиус

α – относительный размер

$(h^2)^{1/2}$ – среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы

p – степень полимеризации

Глава 2

c – концентрация

ϕ – объёмная доля

ρ – плотность вещества

η – вязкость

H – напряжённость магнитного поля

d – средневзвешенный диаметр частиц

Глава 3

ГПЦ – гидроксипропилцеллюлоза

ГЭЦ – гидроксиэтилцеллюлоза

ДМФА – диметилформамид

η - вязкость

H – напряжённость магнитного поля

\perp - перпендикулярное направление силовых линий магнитного поля относительно оси вращения ротора

\parallel - параллельное направление силовых линий магнитного поля относительно оси вращения ротора

μ – магнитная проницаемость

$\dot{\gamma}$ - скорость сдвига

6. ОТЧЕТ ПО ОБОБЩЕНИЮ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для выполнения обязательств по Государственному Контракту № П285 был выполнен достаточно большой объём работы, который включил достаточно обширные исследования фазовых ЖК переходов и структуры растворов производных целлюлозы в магнитном поле и в его отсутствие. Материалы по фазовым ЖК переходам систем эфиры целлюлозы – растворители достаточно хорошо согласуются с аналогичными литературными данными. Что касается влияния магнитного поля на фазовые ЖК переходы в изученных системах, то такие данные получены впервые и не имеют аналогов в отечественной и зарубежной литературе.

Сведения о самосборке молекул в жидкокристаллических растворах полимеров в литературе практически отсутствуют. Определённые концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц в ряде систем эфиры целлюлозы – растворители позволили предложить «пакетный» механизм самосборки наноразмерных молекул эфиров целлюлозы, приводящей к формированию ЖК фаз. Показано, что ЖК переходу предшествуют процессы структурообразования, которые происходят в изотропной области растворов и тем самым подготавливают систему к формированию ЖК фазы. Обнаружено влияние магнитного поля на процессы структурообразования в системах эфиры целлюлозы – растворители.

Проведён рентгеноструктурный анализ системы ЦЭЦ – ДМАА в широком диапазоне концентрации. Обнаруженное изменение вида дифрактограмм, предшествующее формированию ЖК фазы в этой системе, позволило предположить, что подобное изменение связано с конформационным переходом молекул ЦЭЦ «клубок-спираль». И, вероятно, в спирализованной конформации молекулы ЦЭЦ образуют твёрдую фазу индивидуального полимера. О подобных переходах имеются сведения в литературе. Отмечу, что в нашей лаборатории уже опробован предложенный подход к интерпретации рентгеноструктурных данных для растворов других эфиров целлюлозы, и он продемонстрировал свою работоспособность.

На примере системы ЦЭЦ – ДМАА предложена схема оценки количества макромолекул в надмолекулярных частицах. Полученные результаты согласуются по порядку величины с более ранними оценками, проведёнными для систем с аморфным разделением фаз. Тем не менее, в литературе отсутствуют схемы подобных расчётов.

Получены и проанализированы новые данные о влиянии магнитного поля на реологические свойства таких магниточувствительных систем, как суспензии

намагничивающихся частиц оксидов железа и растворов эфиров целлюлозы. Обнаружено увеличение вязкости при воздействии магнитного поля на суспензии оксидов железа и уменьшение вязкости при воздействии магнитного поля на растворы эфиров целлюлозы.

Большинство представленных результатов опубликованы в рецензируемых журналах. Результаты, полученные при выполнении работ по Государственному Контракту № П285, имеют, прежде всего, фундаментальное значение. Тем не менее, они могут быть использованы в целях совершенствования имеющихся и разработке новых технологических процессов получения материалов с заданными свойствами на основе производных целлюлозы.

Следует отметить, что любое исследование строится на ограниченном количестве объектов и данная работа не является исключением. Поэтому необходимо проведение дополнительных исследований, особенно в части рентгеноструктурного анализа и определения размеров надмолекулярных частиц, возникающих в системах эфиры целлюлозы – растворители. Кроме того, представляется интересным дальнейшее изучение влияния магнитного поля на реологические свойства растворов эфиров целлюлозы и суспензий намагничивающихся частиц.

7. ПУБЛИКАЦИИ

1. Вшивков С.А. Самоорганизация макромолекул и фазовые жидкокристаллические переходы в растворах эфиров целлюлозы / С.А. Вшивков, А.Г. Галяс, А.В. Шепетун // Тезисы V Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры 2010». – Москва 21 июня -25 июня 2010.
2. Vshivkov S.A. Phase liquid-crystalline transitions and the mechanism of nanomolecule self-ordering of polymer systems in the magnetic field and in its absence / S.A Vshivkov, A.G. Galjas // IVth International Conference on Molecular Materials. MOLMAT 2010 Abstracts. Montpellier – France 5-8 July 2010. – P. 223.
3. Вшивков С.А. Самоорганизация макромолекул и фазовые жидкокристаллические переходы в растворах эфиров целлюлозы / С.А Вшивков, А.Г. Галяс, Л.И. Куценко, И.С. Тюкова, Т.В. Терзиян, А.В. Шепетун // Высокомолек. соедин. А. – 2011. – Т. 53, № 1. – С. 3-8.
4. Иванов И.С. Влияние магнитного поля на реологические свойства растворов производных целлюлозы / И.С. Иванов, А.Г. Галяс, Е.В. Русинова, С.А. Вшивков // Тезисы докладов XXI Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвящённой 150-летию со дня рождения академика Н.Д. Зелинского. – Екатеринбург 19-23 апреля 2011. – С. 453.
5. Коровина О.Ю. Реологические свойства магнитных жидкостей на основе оксидов железа / О.Ю. Коровина, А.Г. Галяс, Е.В. Русинова, С.А. Вшивков // Тезисы докладов XXI Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвящённой 150-летию со дня рождения академика Н.Д. Зелинского. – Екатеринбург 19-23 апреля 2011. – С. 458.
6. Vshivkov S.A. Magneto-responsive liquid crystalline cellulose derivative solutions. / S.A. Vshivkov, A.G. Galjas // Ist International Symposium on Colloids and Materials. Colloids and Materials 2011. Abstracts. Amsterdam – The Netherlands 8-11 May 2011. – P. 3.77.
7. Vshivkov S.A. Influence of magnetic field on the self-ordering of cellulose ester macromolecules in solutions / S.A. Vshivkov, L.I. Kutsenko, A.G. Galjas // 7th International Symposium “Molecular Mobility and Order in Polymer Systems”. Abstracts. St. Petersburg – Russia 6-10 June 2011. – P. 204.
8. Вшивков С.А. Механизм самосборки жесткоцепных макромолекул эфиров целлюлозы в растворах / С.А. Вшивков, А.Г. Галяс // Высокомолек. соедин. А. – 2011. – Т. 53, № 11. – С. 1092-1899.
9. Вшивков С.А. Влияние магнитного поля на реологические свойства растворов эфиров целлюлозы / С.А. Вшивков, Е.В. Русинова, А.Г. Галяс // Высокомолек. соедин. А. – 2012. – Т. 54, № 11. – С. 1596-1601.